

**UNTERSUCHUNGEN ZUR
DUENNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN
TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN
MIT ANSCHLIESSENDER
QUANTITATIVER BESTIMMUNG**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Klaus Jung
aus Essen

Bochum 1979

**UNTERSUCHUNGEN ZUR
DUENNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN
TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN
MIT ANSCHLIESSENDER
QUANTITATIVER BESTIMMUNG**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Klaus Jung
aus Essen

Bochum 1979

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1977
bis Oktober 1979 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Eingereicht am: 8.10.79

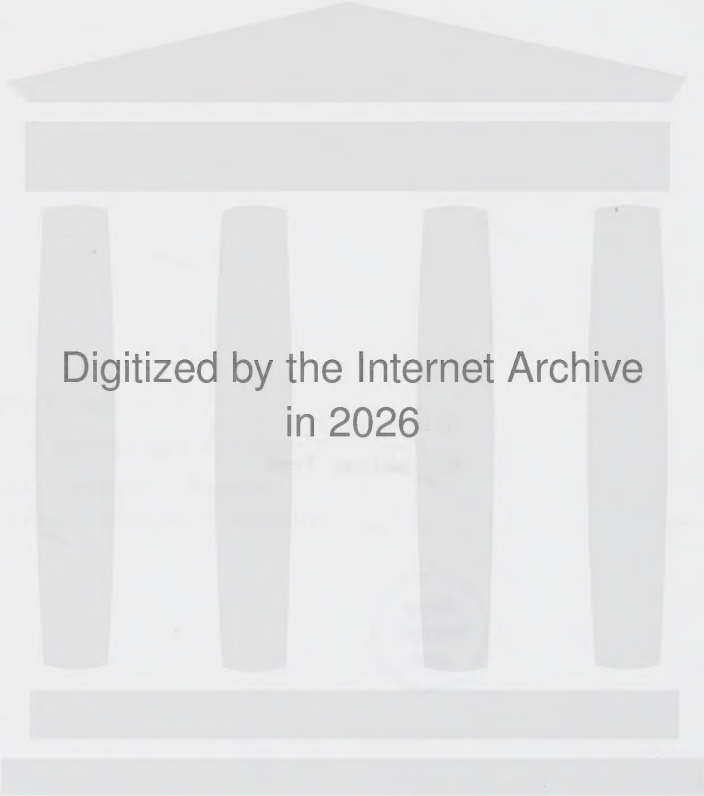
Datum der mündlichen Prüfung: 22.10.79

Referent: Prof.Dr.H.Specker

Korreferent: Prof.Dr.H.Sabrowsky



Meinen Eltern
und meiner Frau



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0021

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Specker,
möchte ich für die Stellung des Themas, sein
reges Interesse und großzügige Unterstützung
bei der Anfertigung dieser Arbeit vielmals
danken.

Herrn Dr. J. Rottmann vom IRW der Kernforschung
Jülich möchte ich für seine große Hilfsbereitschaft
und die Ueberlassung von Uranproben danken.

Herrn P. Schmitz am Forschungsreaktor MERLIN der
Kernforschung Jülich danke ich für die Durchführung
der Neutronenaktivierungen.

Den Herren Dr. M. Roth und J. Geissler vom Zentralen
Isotopenlabor der Ruhr-Universität Bochum danke ich
für ihre verständnisvolle Hilfsbereitschaft.

Allen Mitarbeitern des Hauses, die durch ihre freundliche Unterstützung und Aufgeschlossenheit an der Entstehung dieser Arbeit mitwirkten, möchte ich herzlich danken.

Besonderer Dank gilt jedoch Herrn R. Deibert und Frau U. Bossek für ihre Arbeiten im Zentralen Isotopenlabor der Universität.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	
2. PROBLEMSTELLUNG	4
3. BESCHREIBUNG DER VERWENDETEN MATERIALIEN UND CHEMIKALIEN	6
3.1. Dünnschichtplatten	6
3.2. Entwicklungskammern	8
3.3. Anfärbereagentien	8
3.4. Laufmittelreagentien	10
3.5. Testlösungen der Seltenen Erden	12
4. GERAETE ZUR MESSUNG RADIOAKTIVER STRAHLUNG	14
4.1. Szintillationszähler	14
4.2. Gammapektroskop	16
4.3. Dünnschichtscanner	17
5. SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR DÜNNESCHICHT- CHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG ALLER SELTENEN ERDEN	18
5.1. Einflüsse äußerer Parameter auf das Trennergebnis	24
5.2. Trennung aller Seltenen Erden in einem Lauf	29
5.2.1. Trennung aller Seltenen Erden unter bestimmten äußeren Bedingungen	29

	Seite
5.2.2. Trennung aller Seltenen Erden durch Aenderung der Laufmittelzusammen- setzung während des Laufs	31
6. DEUTUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE - EIN QUALITATIVER VORSCHLAG ZUM TRANSPORTMECHANISMUS	33
7. TRENNUNG ALLER SELTENEN ERDEN MITTELS ZWEIDI- MENSIONALER CHROMATOGRAPHIE	38
7.1. Arbeitsweise bei der zweidimensionalen Trennung der Seltenen Erden	39
8. ANWENDUNGEN ZUR DUENNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN	43
8.1. Trennung Seltener Erden untereinander in großen Konzentrationsunterschieden	43
8.1.1. Eindimensionale Trennung	44
8.1.1.1. Trennung der "Ceriterden"	44
8.1.2. Zweidimensionale Trennung	49
8.1.3. Trennung von Neodym und Promethium in extremen Konzentrationsunterschieden	55
8.2. Trennung der Seltenen Erden von den Elementen Uran und Thorium	59
8.2.1. Abtrennung von Uran in großem Ueber- schuß	63
8.2.2. Trennung des Urans von Submikromengen der Seltenen Erden	69

	Seite
8.3. Chromatographische Untersuchungen von Gesteinen und technischen Produkten	73
8.3.1. Untersuchungen von Mineralien mit Seltene n Erden als Hauptbestandteil	73
8.3.1.1. Aufschluß und Abtrennung der Seltene n Erden	74
8.3.1.2. Trennung und Identifizierung der Elemente Lanthan - Erbium im Mineral Xenotim	75
8.3.1.3. Trennung aller Seltene n Erden im Xenotim	77
8.3.2. Chromatographische Analyse eines technischen Produktes	79
8.3.2.1. Cermischmetall	79
8.3.3. Reinheitsprüfungen von Verbindungen	81
8.3.3.1. Praseodymoxid Pr_6O_{11}	81
8.3.3.2. Cernitrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	81
8.3.4. Anreicherung und Trennung von Spuren Seltene r Erden in Gesteinen	84
9. QUANTITATIVE BESTIMMUNG DER SELTENEN ERDEN NACH IHRER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG MITTELS PHOTOMETRISCHER METHODEN	87
9.1. Photometrische Bestimmung der Seltene n Erden nach ihrer dünn schicht chromatogra- phischen Trennung	88

	Seite
9.2. Photometrische Bestimmung von Spuren Seltener Erden in Spilitischem Schalstein	93
10. RADIOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN	96
10.1. Berechnung der induzierten Aktivitäten	100
10.2. Probenbereitung, Bestrahlungsdaten, Probenaufarbeitung	100
10.3. Bestimmung der Ausbeute der Seltenen Erden nach ihrer Trennung	103
10.4. Untersuchungen über die Effektivität der DC-Trennung benachbarter Elemente	108
10.5. Einfluß der Selbstabschirmung bei der Aktivierung	112
10.6. Anwendungen der DC-Trennung aktivierter Seltener Erden	117
10.6.1. Neutronenaktivierungsanalytische Be- stimmung von Spuren Seltener Erden in Gesteinen unter Anwendung der Dünnschichtchromatographie	117
10.6.1.1. Aufschluß des Gesteins, Ab- trennung der Seltenen Erden und ihre Bestimmung	121
10.6.1.2. Vergleich der Meßergebnisse mit vorliegenden Referenzdaten	125

11. ABTRENNUNG VON SELTENEN ERDEN ALS SPALTPRODUKTE IN BESTRAHLTEN KERNBRENNSTOFFEN ("COATED PARTICLES")	127
11.1. Qualitative Voruntersuchungen mit lange abgeklungenem Kernbrennstoff	130
11.2. DC-Abtrennung von Seltenen Erden aus frisch bestrahlten Brennelementen	134
11.2.1. Experimentelles	134
11.2.2. Auswertung mittels Autoradiographie	137
11.2.3. Auswertung mittels Vermessung der Chromatogramme mit einem DC-Scanner	139
11.2.4. Gammaspektroskopische Auswertung	144
11.2.5. Zweidimensionale Abtrennung der Seltenen Erden von anderen Spaltprodukten	150
11.2.6. Berechnung des Abbrandes und der entstandenen Mengen an Seltenen Erden	
12. ZUSAMMENFASSUNG	158
13. ANHANG	167
14. LITERATURVERZEICHNIS	176

1. EINLEITUNG

Die Geschichte der Seltenen Erden begann 1788 in einem Steinbruch in der Nähe des schwedischen Dorfes Ytterby. Dort wurde jenes Mineral entdeckt, aus dem sechs Jahre später (1794) Johann Gadolin ein neues Oxid ("Erde") isolierte. Dieser "Yttererde" folgte kurze Zeit später (1803, Berzelius, Hisinger, Klaproth) die "Ceriterde". In den Jahren und Jahrzehnten danach gelang es den Chemikern, diese, lange Zeit für einheitlich gehaltenen Substanzen, weiter aufzutrennen. Diese oft jahrelang dauernden Arbeiten beruhten hauptsächlich auf den geringen Löslichkeitsunterschieden bestimmter Verbindungen der Seltenen Erden (z.B. $2 \text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) und machten Tausende von Umkristallisationen notwendig, um schließlich einzelne Elemente von anderen abtrennen oder auch nur anreichern zu können.

So dauerte es über einhundert Jahre, bis 1907 Auer von Welsbach und gleichzeitig Urbain das letzte Element dieser Gruppe, das "Lutetium", isolieren konnten. Auch heute noch gebraucht man den Namen "Seltene Erden" für die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan bis Lutetium, wenn dies auch sicherlich nur historisch begründet ist, denn immerhin kommen die "Seltenen Erden" (S.E.) mit 0,01 - 0,02% in der Geosphäre häufiger als die Elemente Antimon, Gold oder Silber vor.

Lange Zeit spielten die S.E. in der Technik eine eher bescheidene Rolle. Ihre Anwendung beschränkte sich auf den Gebrauch des Cers in Glühstrümpfen für Gaslampen ("Auer-Glühstrumpf") und in Zündsteinen für Feuerzeuge.

Erst durch die Entdeckung der Kernspaltung wurden die S.E. wieder ins Licht des wissenschaftlichen Interesses gerückt, da sie als Spaltprodukte vorkommen. In den letzten Jahren nahm das Interesse der Wissenschaft und Technik für diese Elemente weiter rapide zu.

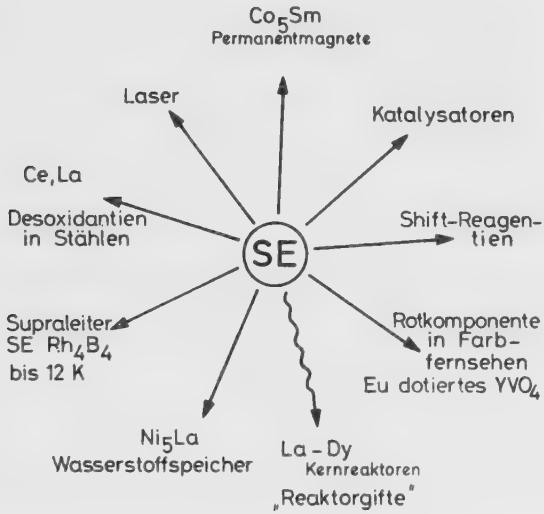
Neben der Verwendung für Wasserstoffspeicher, "Super-Magnete", Shift-Reagentien in der NMR-Spektroskopie oder als Katalysatoren, konnte auch das Problem der Rotkomponente in Farbfernsehern erst durch Verwendung eines Europium-dotierten Yttriumvanadats gelöst werden. Gleichzeitig sind die S.E. in der Kerntechnik beim Betrieb von Kernreaktoren von großem Interesse, da sie wegen ihres hohen bis extrem hohen Neutroneneinfangquerschnitts ($\text{Sm-149} = 41.000 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$) als Reaktorgifte wirken.

In allen Fällen braucht man jedoch reine und reinste Verbindungen der S.E..

Deshalb ist es von großem Interesse, schnelle und einfache Methoden zu entwickeln, die es gestatten, die S.E. voneinander zu trennen.

Abbildung 1 gibt noch einmal schematisch einen Ueberblick über die wichtigsten Anwendungen dieser Elemente.

Abb. 1: Verwendung der Seltenen Erden



2. PROBLEMSTELLUNG

Nachdem es in vorhergehenden Arbeiten ^{6,7)} gelungen war, die S.E. Lanthan bis Erbium dünnschichtchromatographisch mit einem Laufmittel aus Di-iso-propylether/Tetrahydrofuran/Salpetersäure zu trennen, soll nun zunächst versucht werden, eine dünnschichtchromatographische Methode zu entwickeln, die es erlaubt, alle Elemente - Lanthan bis Lutetium - auf kurzer Laufstrecke und in kurzer Zeit zu trennen. Diese Aufgabe erfordert aber umfangreiche Versuchsreihen, um alle Parameter für eine quantitative Trennung aller S.E. festzulegen.

Ueber die Trennung von Modellösungen hinaus soll versucht werden, die Dünnschichtchromatographie auch auf Trennung von S.E. in Gesteinen oder technischen Produkten anzuwenden.

Das Problem hierbei ist die Schwierigkeit, daß die S.E. nicht in gleichen Mengen, sondern in oft sehr unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen vorkommen.

Neben der Trennung der S.E. untereinander sollte auch die Abtrennung von Uran und Thorium untersucht werden.

Dieses besonders im Hinblick auf die Tatsache, daß einmal Uran und Thorium in vielen Gesteinen als Begleiter der S.E. vorkommen und diese andererseits, wie oben bereits erwähnt, bei der Kernspaltung als Spaltprodukte auftreten.

Nach der dünnschichtchromatographischen Trennung werden die S.E. danach einzeln quantitativ bestimmt.

Als Verfahren bieten sich hier zunächst die Photometrie und daneben die Neutronenaktivierungsanalyse an, da sich gerade die S.E. hiermit in geringsten Mengen nachweisen lassen.

Hier wird die dünnschichtchromatographische Trennung der S.E. ebenfalls interessant sein, da diese Elemente nach ihrer Aktivierung sehr unterschiedliche Aktivitäten haben und ohne Auftrennung sich gegenseitig bei der Bestimmung (Gammaspektrometrie) stören.

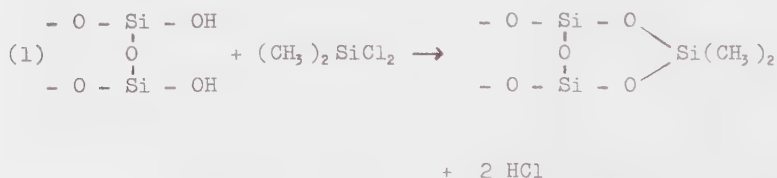
3. BESCHREIBUNG DER VERWENDETEN MATERIALIEN UND CHEMIKALIEN

3.1. Dünnschichtplatten

Die in der hier vorliegenden Arbeit beschriebenen dünn-
schichtchromatographischen (DC) Trennungen der
S.E. wurden ausschließlich auf vorbeschichteten Platten
der Firma Merck durchgeführt. Es wurden in allen Fällen
Platten vom gleichen Typ verwendet:

- Beschichtung: silanisiertes Kieselgel, ohne
Fluoreszenzindikator
- Schichtdicke: 0,25 mm
- Plattenformat: 20 x 20 cm

Silanisiertes Kieselgel wird nach Angaben der Firma
Merck¹⁾ durch Umsetzung von Kieselgel 60 mit Dichlor-
dimethylsilan hergestellt (Gleichung 1).



Der Silanisierungsgrad beträgt durchschnittlich nur
35 - 45%¹⁾.

Neben dem etwas hydrophoben Charakter dieses Kieselgels verhält es sich wie ein stark desaktiviertes "normales" Kieselgel 60. Es wurden auch Versuche unternommen, selbst Platten, die mit nicht silanisiertem Kieselgel 60 beschichtet waren, durch Umsetzung mit Dichlordimethylsilan zu silanisieren. Man erhält hierdurch ein Material, daß in solchem Maße hydrophobiert ist, daß es die Salpetersäure des Laufmittels nicht mehr annimmt, d.h. es kann sich auf dem Sorbens keine Salpetersäurephase mehr ausbilden. Dies ist jedoch Voraussetzung, um mit den im folgenden beschriebenen Laufmittelsystemen eine Trennung der S.E. zu erreichen. (Zum Transportmechanismus siehe Kapitel 6.).

3.2. Entwicklungskammern

Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Trennungen wurden in rechteckigen Trogkammern (Format 10 x 20 cm) der Firma DESAGA durchgeführt. Diese waren nicht, etwa zur besseren Sättigung der Kammeratmosphäre, mit Filterpapier ausgelegt. Untersuchungen zeigten, daß mehrfaches Schütteln der Kammern mit dem Laufmittel genügte, um eine ausreichende Sättigung der Kammeratmosphäre mit Laufmitteldämpfen zu erreichen (siehe auch Kapitel 5.1.).

3.3. Anfärbereagentien

Zur photochemischen Bestimmung der S.E. sind in der Literatur eine Reihe von Indikatoren beschrieben ²⁻⁵⁾. Systematische Untersuchungen zeigten, daß sich hiervon auch einige eignen, um die S.E. nach der Trennung auf der Dünnschichtplatte anzufärben. Besonders sind jedoch dazu die in Tabelle 1 beschriebenen Reagentien geeignet.

Tabelle 1 gibt an:

- A) den IUPAC- und Trivialnamen des verwendeten Indikators
- B) die Konzentration der zum Ansprühen verwendeten Lösung und das Lösungsmittel

C) die hiermit indizierbaren Elemente und deren Sichtbarkeitsgrenze

Tabelle 1: Tabellarische Beschreibung der zur Indizierung der Seltenen Erden verwendeten Anfärbe-reagentien

Bezeichnung	Lösung	Indizierte Elemente Sichtbarkeitsgrenze
"Xylenolorange" 3',3"-Bis-[bis-(carboxy- methyl)aminomethyl]- kresolsulfonphthalein Tetranatriumsalz	2% in Methanol	Lanthan-Lutetium 0,03 µg/SE ³⁺
"Neothorin" 3-(o-arsonophenylazo)- 4,5-dihydroxynaphthalein- 2,7-disulfonsäure Trinatriumsalz	$1,5 \cdot 10^{-2}$ M in H ₂ O	Lanthan-Lutetium 0,1 µg/SE ³⁺
1,10-Phenanthrolin	2% in Methanol	0,005 µg Eu ³⁺ , rote Fluoreszenz bei 254 nm An- regung

Die Platten wurden nach dem Besprühen mit den in Tabelle 1 beschriebenen Indikatorlösungen mit gasförmigem Ammoniak bedampft.

Für routinemäßige Untersuchungen wurde eine 0,02 M methanolische Xylenolorangelösung benutzt.

Wie mit Neothorin ⁶⁾ lassen sich mit diesem Indikator alle S.E. indizieren.

Der Vorteil der Verwendung von Xylenolorange liegt jedoch in der wesentlich längeren Sichtbarkeit der so erhaltenen Flecken gegenüber denen, die aus der Verwendung von Neothorin resultieren.

3.4. Laufmittelreagentien

Die zur Herstellung der Laufmittel verwendeten Reagentien sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Laufmittelreagentien

Name	Formel	Firma	Bemerkungen
Diethylether	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Baker	p. a.
Di-iso-propyl- ether	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Baker	p. A.
Bis-(2-ethyl- hexyl)-phosphat	$\left[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \right]_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{P}}}=\text{O}$	Bayer- Leverkusen	ohne weitere Reinigung
Tetrahydrofuran		Baker	p. A.
Salpetersäure 65%		Baker	p. A.

Tetrahydrofuran wird im folgenden mit THF, Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat mit HDEHP und Salpetersäure 65% mit HNO_3 abgekürzt.

3.5. Testlösung der Seltenen Erden

Bei allen hier beschriebenen dünnschichtchromatographischen Experimenten werden ausschließlich die Nitrate der S.E. eingesetzt. Zu Modellversuchen wurden 2-4 μl einer 0,001 M Lösung der Nitrate der S.E. in methanolischer Salpetersäure aufgetragen. Zur Herstellung dieser Lösung wurden entsprechende Mengen der Nitrate bzw. Oxide der S.E. in 1 Volumenteil HNO_3 gelöst und mit 1 Volumenteil Methanol p.A. aufgefüllt.

Tabelle 3: Eingesetzte Verbindungen der Seltenen Erden

Element	Verbindung	Firma	Reinheitsangaben der Firma
Lanthan	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Fluka	purissimum
Cer	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Merck	p.A.
Praseodym	Pr_6O_{11}	Goldschmidt	---
	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Fluka	purissimum
Neodym	Nd_2O_3	Merck	LAB
Samarium	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Merck	LAB
Europium	Eu_2O_3	Merck	LAB
Gadolinium	Gd_2O_3	Merck	LAB
Terbium	TbO_x ($x = 1,5-2$)	Merck	LAB
Dysprosium	Dy_2O_3	Merck	LAB
Holmium	Ho_2O_3	Merck	LAB
Erbium	Er_2O_3	Merck	LAB
Thulium	Tm_2O_3	Merck	LAB
Ytterbium	Yb_2O_3	Merck	LAB
Lutetium	Lu_2O_3	Fluka	rein

4. GERAETE ZUR MESSUNG RADIOAKTIVER STRAHLUNG

Alle instabilen Isotope der S.E., die durch den Einfang thermischer Neutronen erzeugt werden, zerfallen unter Aussendung von β - und meist auch γ -Strahlung.

Ueber diese, für jedes Isotop charakteristische Strahlung, lassen sich die S.E. mit geeigneten Messgeräten qualitativ und quantitativ bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde in allen Fällen die γ -Strahlung zur Bestimmung der einzelnen Elemente benutzt.

4.1. Szintillationszähler

Zur Bestimmung von γ -Aktivitäten mehrerer Proben wurde das γ -Szintillationsmessgerät BF 5300 der Firma Berthold eingesetzt. Das Gerät besitzt einen automatischen Probenwechsler und kann bis zu 300 Proben hintereinander messen.

Als Detektor diente ein NaJ(TL)-Querbohrlochkristall (Abmessung: 2" x 2" bzw. 3" x 3") mit einem Bohrlochdurchmesser von 22 mm.

Die Messzeit konnte zwischen 0,1 und 10 min variiert werden.

Die einzelnen Proben wurden in Kulturröhrchen (Abmessung 10 x 100 mm) vermessen.

Die Einstellung des Gerätes war bei allen Messungen:

		Kanal A	Kanal B
Fensterbreite	"window":	60	60
Energiebereich	"energy":	50	50

Isotopenvorwahl: "Free setting"

Probenhöhe: 10 mm

Zur Vermeidung unreproduzierbarer Ergebnisse sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Probenhöhe von 10 mm unbedingt eingehalten werden muß.

4.2. Gammaspektroskop

Zur Aufnahme und Auswertung von Gammaspektren wurde in der vorliegenden Arbeit das "SCORPIO-System" der Firma CANBERRA in Verbindung mit einem koaxialen Ge(Li)-Detektor benutzt.

Daten des Detektors:

SCHLUMBERGER, DGL 20 F

aktives Volumen: 98 cm^3

Auflösung bei 100 KeV: 1,0 KeV

bei 1332 KeV: 2,1 KeV

(Co - 60 - Linie)

Peak-Comptonverhältnis 40 : 1

Ansprechwahrscheinlichkeit 18,2%

(bezogen auf die Co - 60 - Linie bei 1332 KeV)

Eichung:

Geeicht wurde mit einem Ra - 226 Präparat mit den

Linien:

186,211 KeV; 241,989 KeV; 351,921 KeV; 609,321 KeV;

768,356 KeV; 1120,287 KeV; 1238,11 KeV; 1377,664 KeV;

1729,56 KeV; 1764,494 KeV

4.3. Dünnschicht-Scanner

Zum Vermessen der Platten mit einem DC-Scanner wurde der "Dünnschicht-Scanner II" der Firma Berthold eingesetzt. Dieser Scanner arbeitet mit einem Methan-durchflußzählrohr und gestattet die ein- oder zweidimensionale Vermessung von DC-Platten bis zu einem Format von 20 x 40 cm.

Der Vorschub läßt sich im Bereich 12.000 bis 12 mm/Stunde regeln. Die Empfindlichkeit ist variabel von 100 bis $5 \cdot 10^6$ counts/Vollausschlag.

5. SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR DUENNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG ALLER SELTENEN ERDEN

Die DC-Trennung der Elemente Lanthan bis Erbium in einem Lauf gelang bisher in folgenden Laufmittelsystemen:

- Paraldehyd/THF/Salpetersäure
- Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure
- Diethylether/THF/Salpetersäure ^{6,7)}

Bei diesen Untersuchungen ⁶⁾ wurde allerdings nur der Einfluß des Komplexbildnergehalts (THF) auf die Trennung und die R_f -Werte der S.E. untersucht.

Weiterführende Untersuchungen, in denen versucht wurde, durch Variation des Salpetersäuregehaltes auch die schweren S.E. Erbium bis Lutetium auf kurzer Laufstrecke voneinander zu trennen, ergaben:

- 1) steigender Salpetersäuregehalt führt zu einer Verminderung der R_f -Werte,
- 2) umgekehrt werden in Laufmitteln mit geringerem Salpetersäureanteil die R_f -Werte erhöht,
- 3) ohne Salpetersäure im Laufmittel findet jedoch kein Transport statt.

(siehe hierzu die Tabellen A_1 bis A_3 im Anhang)

Jedoch läßt sich feststellen, daß mit diesen Laufmittelsystemen die Elemente Lanthan bis Erbium, nicht aber die schweren S.E. Erbium bis Lutetium, auf kurzer Laufstrecke getrennt werden können.

Auch weiterführende Untersuchungen mit anderen Plattenbeschichtungen, wie Kieselgur, Kieselgel 60 oder "HPTLC-Platten", die nach Angaben der Firma Merck wesentlich mehr Trennstufen besitzen sollen, führten zu keinem Erfolg.

Deshalb war es zunächst die Aufgabe dieser Arbeit, ein neues Laufmittelsystem zu finden, mit dem besonders die Trennung der schweren S.E. Terbium bis Lutetium möglich ist.

Nun werden zur extraktiven Trennung der S.E. seit längerem saure Alkylphosphorsäureester eingesetzt ⁹⁻¹⁵⁾.

Gut untersucht ist hierbei das Bis-(2-ethylhexyl)phosphat (hier HDEHP), welches z.B. zur Extraktion der S.E. aus bestrahlten Kernbrennstoffen ⁵⁸⁻⁶⁰⁾ eingesetzt wird.

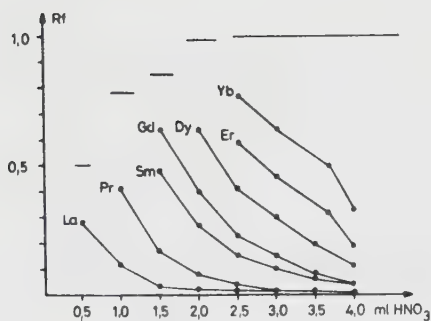
Ebenso wurde die Verwendung von HDEHP zur dünn- oder säulenchromatographischen Trennung von einigen S.E. beschrieben ^{9-11, 31-34)}.

Allerdings wurde hierbei stets die sogenannte "reversed phase chromatography" angewendet, d.h., das Sorbens wurde mit HDEHP beladen und die S.E. mit verdünnten wässrigen Mineralsäurelösungen eluiert ^{9,16)}.

Entsprechende Untersuchungen zeigten nun, daß es ebenfalls möglich ist, HDEHP in den hier verwendeten Laufmittelsystemen zur DC-Trennung aller S.E. zu verwenden, ohne die oben beschriebene "reversed phase"-Technik einsetzen zu müssen, die vergleichsweise aufwendiger ist, und nur die Möglichkeit zur Trennung einiger Elemente bietet. D.h., im System Diethylether/HDEHP/Salpetersäure gelingt es, die S.E. punktförmig, ohne Schweifbildung zu transportieren und voneinander zu trennen. Paraldehyd und Di-iso-propylether eignen sich nicht als Laufmittelkomponente zur Verwendung mit HDEHP, da sich die Salpetersäure nun nicht mehr mit diesen Bestandteilen mischt.

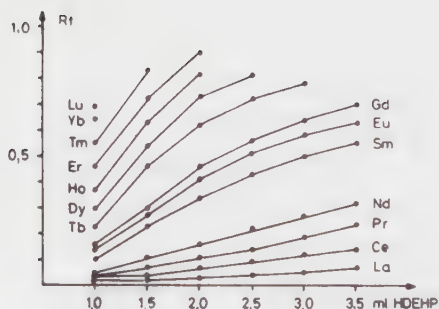
Abb. 2 und 3 zeigen die Abhängigkeit der R_f -Werte einmal vom Salpetersäureanteil (Abb. 2) und vom HDEHP-Gehalt im Laufmittel (Abb. 3).

Abb. 2: Abhängigkeit der R_F -Werte im Laufmittel Diethylether/HDEHP/Salpetersäure vom Säuregehalt



Laufmittel: Diethylether/HDEHP/Salpetersäure
 100 : 1 : x (x = 1-4)

Abb. 3: Abhängigkeit der R_F -Werte im Laufmittel Diethylether/HDEHP/Salpetersäure vom HDEHP-Gehalt



Laufmittel: Diethylether/HDEHP/Salpetersäure

100 : x : 3,5 (x = 1-3,5)

Man sieht hier, daß sich durch Variation der Laufmittelzusammensetzung die Trennung der S.E. steuern läßt, d.h., man hat die Möglichkeit, einmal die leichteren (Abb. 4) oder aber die schwereren S.E. (Abb. 5) mit großen R_F -Wertunterschieden zu trennen (siehe numerische R_F -Werte Tabelle A₄ und A₅ im Anhang).

Abb. 4: Trennung der
leichten Seltenern
Erden Lanthan - Terbium

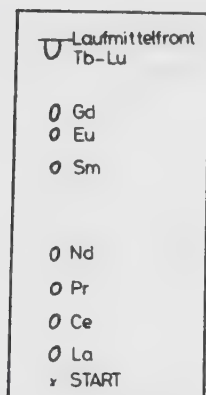
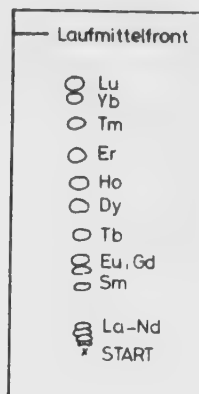


Abb. 5: Trennung der
schweren Seltenern
Erden Terbium - Lutetium



Laufmittel:
Diethylether 100
HDEHP 1
Salpetersäure 2

Laufmittel:
Diethylether 100
HDEHP 1
Salpetersäure 3,5

5.1. Einflüsse äußerer Parameter auf das Trennergebnis

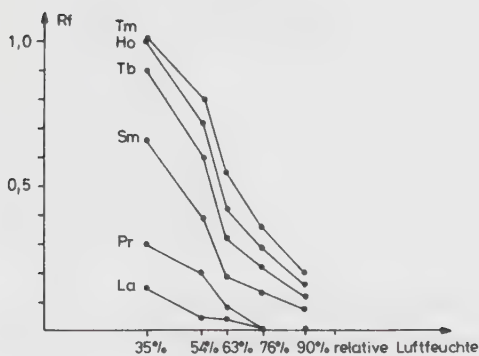
Ueber den R_f -Wert, der häufig zur quantitativen Beschreibung eines Chromatogramms hinzugezogen wird, finden sich in der Literatur sehr unterschiedliche Bewertungen ^{17,18)}, denn man muß beachten, daß die R_f -Werte verschiedener Substanzen nicht nur von der Natur der chromatographierten Substanz, der Laufmittelzusammensetzung und dem verwendeten Sorbens abhängen. Gerade bei sehr komplexen Trennproblemen ist es unbedingt notwendig, die Einflüsse äußerer Parameter auf die R_f -Werte und das Trennergebnis zu untersuchen und zu berücksichtigen.

So zeigte sich z.B., daß die R_f -Werte und die Trennungen der S.E. unter anscheinend völlig gleichen Bedingungen - gleiches Laufmittel, gleiche Plattenlieferung, gleiche aufgetragene Testlösung - oftmals nur sehr schwer reproduzierbar waren.

Trennungen, die in vollklimatisierten Räumen (55% rel. Luftfeuchte) vorgenommen wurden, führten jedoch stets zu sehr gut reproduzierbaren Ergebnissen, was auf einen erheblichen Einfluß der rel. Feuchte schließen ließ (A). Dieser Einfluß ist seit längerem bei der Adsorptionschromatographie bekannt. F. Geiss bezeichnet ihn als Parameter mit dem "größten Gewicht" ^{19,20)}.

Abbildung 6 zeigt den Einfluß der rel. Luftfeuchte auf die R_f -Werte der S.E. (siehe hierzu auch Tabelle A₆ im Anhang).

Abb. 6 : Abhängigkeit der R_f -Werte der Seltenen Erden im Laufmittel Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:2:3,5) in Abhängigkeit von der rel. Luftfeuchte



Als Resultat ergibt sich eine starke Abhängigkeit der R_f -Werte von der rel. Luftfeuchte insoweit, daß diese mit steigender Luftfeuchte abnehmen. Bei der Adsorptionschromatographie ist der Einfluß bemerkenswerterweise genau umgekehrt ²⁰⁾, jedoch wurden bei papierchromatographischen Untersuchungen (Verteilungschromatographie) ebenfalls fallende R_f -Werte mit steigender Feuchte beschrieben ^{21,22)}.

Bei der Trennung der S.E. beeinflußt die Feuchte nicht nur die R_f -Werte, sondern auch die Trennqualität. Die Substanzzonen werden bei zu niedrigen Luftfeuchten (<40%) sehr diffus, und damit wird auch die Trennung benachbarter Elemente schlechter.

In dieser Hinsicht ergeben rel. Luftfeuchten von 50-70% die qualitativ besten Ergebnisse, d.h., die Substanzzonen sind scharf begrenzt und sehr gut getrennt.

Neben den Einflüssen der rel. Luftfeuchte, die bei den hier vorliegenden Trennproblemen eine große Rolle spielt, wurden als weitere Parameter

B) der Einfluß der Kammersättigung mit Laufmitteldämpfen
und

C) der Einfluß der Temperatur untersucht.

Zu B):

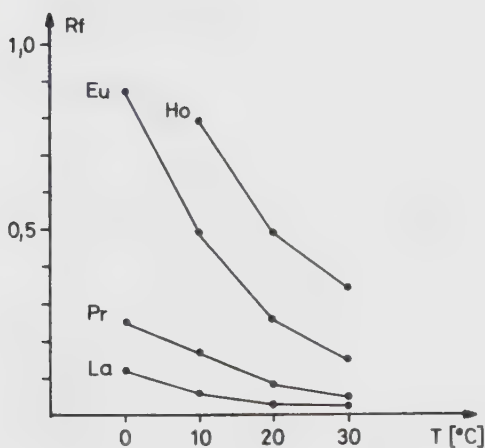
Entsprechende Untersuchungen zeigten, daß mehrfaches Schütteln der Kammern mit dem Laufmittel ausreichte, um

die Kammeratmosphäre mit Laufmitteldämpfen zu sättigen. Ein Auslegen der Kammern mit Filterpapier brachte hier keine unterschiedlichen Ergebnisse.

Zu C):

Mit steigender Temperatur nehmen die R_F -Werte ab. Dieser Einfluß ist jedoch innerhalb der normalen Temperaturschwankungen in einem Labor zu vernachlässigen (Abb.7).

Abb. 7: Abhängigkeit der R_F -Werte von der Temperatur



Diese Ergebnisse stehen anscheinend im Widerspruch zu den Untersuchungen über den Einfluß der rel. Feuchte auf die R_f -Werte der einzelnen S.E.. Erhöht man nämlich die Temperatur in der Chromatographiekammer (geschlossenes System), so bleibt die absolute Feuchte ($g\ H_2O/m^3$ Luft) gleich. Gleichzeitig wird aber die relative Feuchte erniedrigt. Beträgt z.B. die rel. Feuchte bei $20^\circ C$ in der Kammer 50%, so würde bei einer Temperaturerhöhung auf $30^\circ C$ die rel. Feuchte auf 30% erniedrigt. Dieses hätte eine Erhöhung der R_f -Werte zur Folge, die aber nicht beobachtet wird.

Die Erklärung für dieses Phänomen liegt in der Geschwindigkeit, mit der die Platten, die mit silanisiertem Kieselgel beschichtet sind, Wasser aufnehmen oder abgeben. Aequilibriert man nämlich Platten in Exsikkatoren mit definierter rel. Feuchte, so dauert es mindestens 6 Stunden, bis sich das Gleichgewicht Sorbens - rel. Luftfeuchte eingestellt hat. Bei den Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit werden aber Platten eingesetzt, die vorher bei 54% rel. Luftfeuchte gelagert worden waren. Deshalb hat die unterschiedliche rel. Luftfeuchte in den temperierten Kammern während des Laufes von ca. 50 Minuten keinen entscheidenden Einfluß. Analoge Ergebnisse ergaben Untersuchungen zur Trennung der S.E. mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie, wo die

rel. Luftfeuchte verständlicherweise keinen Einfluß auf das Sorbens in der Säule hat. Hier nehmen die Retentionszeiten der S.E. mit steigender Temperatur zu ⁸⁰⁾. In beiden Fällen beruhen die Abnahme der R_f -Werte bzw. die Zunahme der Retentionszeiten mit steigender Temperatur auf eine Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes der S.E. zwischen stationärer und mobiler Phase (siehe auch Kapitel 6).

5.2. Trennung aller Seltenen Erden in einem Lauf

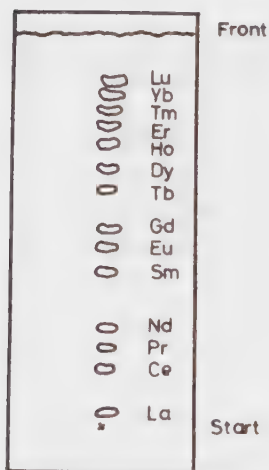
Nach diesen grundlegenden Untersuchungen wurden zwei Vorschriften ausgearbeitet, die die DC-Trennung aller S.E. in einem Lauf ermöglichen.

5.2.1. Trennung aller S.E. unter bestimmten äußeren Bedingungen

Auf eine Platte, die mindestens 6 Stunden in einem klimatisierten Raum oder in einem Exsikkator, in dem sich eine gesättigte Calciumnitratlösung befindet, gelagert wurden, werden 2 μ l einer 0,001 M Lösung der Nitrate aller S.E. aufgetragen.

Chromatographiert wird in dem Laufmittel Diethyl-
ether/HDEHP/Salpetersäure (100:2:3,5). Das Ergebnis
zeigt Abbildung 8 .

Abb. 8 : Trennung aller Seltenen Erden in einem Lauf
bei 54% rel. Luftfeuchte im Laufmittel Diethyl-
ether/HDEHP-HNO₃ (100:2:3,5)

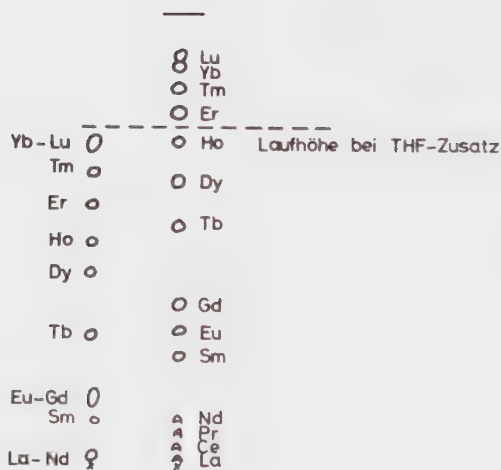


5.2.2. Trennung aller Seltenen Erden durch Aenderung der Laufmittelzusammensetzung während des Laufs

Eine weitere Möglichkeit, alle S.E. in einem Lauf zu trennen, ergibt sich durch die Anwendung einer besonderen Entwicklungstechnik. Unter den in Punkt 5.2.1. beschriebenen äußeren Bedingungen läßt man zunächst im Laufmittel Diethylether/HDEHP/HNO₃ (100:1:3,5) das Chromatogramm ca. 12 cm hoch laufen. Hierdurch werden die Elemente Terbium - Lutetium gut getrennt, während die leichten S.E. nahe beim Startfleck verbleiben. Um nun auch noch diese Elemente gut zu trennen, gibt man dem Laufmittel, ohne die Platte aus der Kammer zu nehmen, 12 ml THF hinzu. Hierdurch findet noch eine Auftrennung der leichteren Elemente statt.

Abbildung 9 verdeutlicht das Prinzip dieser Trennungsmethode.

Abb. 9: Trennung aller Seltenen Erden durch Aenderung
der Laufmittelzusammensetzung



6. DEUTUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE - EIN QUALITATIVER VORSCHLAG ZUM TRANSPORTMECHANISMUS

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse lassen vermuten, daß der Transport und die Trennung der S.E. auf der Platte durch Verteilungsprozesse zwischen zwei Phasen aufgefaßt werden kann.

Dieses läßt sich nach folgenden Beobachtungen schließen:

1) Versucht man in salpetersäurefreien Laufmitteln zu chromatographieren, findet kein Transport statt, die S.E. verbleiben vollständig am Startfleck. Fügt man nun Säure in geringen Mengen (0,1 ml/100 ml Laufmittel) hinzu, bildet sich eine zweite Front aus, deren Steighöhe in Bezug auf die erste Front mit steigendem Säuregehalt ebenfalls zunimmt, bis bei ca. 10% Säure im Laufmittel keine Entmischung mehr stattfindet.

Hier sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die S.E. stets nur bis zu dieser "Säurefront" transportiert werden.

Dieses kann so verstanden werden, daß sich während des Laufes auf der Platte am Kieselgel eine Salpetersäureschicht ausbildet, die sog. "stationäre Phase". Der organische Anteil des Laufmittels bildet die "mobile Phase".

Dieses gilt auch für silanisiertes Kieselgel, das zwar hydrophoberen Charakter als normales, d.h., nicht-

silanisiertes Kieselgel, hat, jedoch reicht der Silanisierungsgrad von 35-40% nicht aus, die Ausbildung der Salpetersäurephase zu verhindern. Andere Ergebnisse findet man bei säulenchromatographischen Untersuchungen mit Kieselgel höheren Silanisierungsgrades⁸⁰⁾. Hier scheint sich keine Salpetersäurephase mehr auszubilden, was erwartungsgemäß zur Folge hat, daß alle S.E. mit der Front transportiert werden.

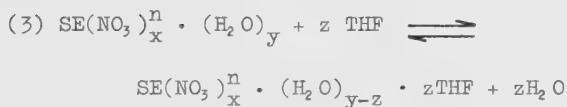
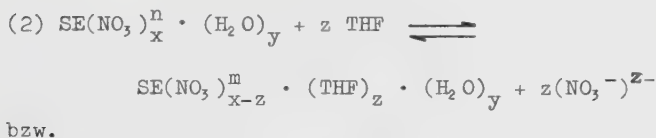
Zu weiteren Ueberlegungen zum Transportmechanismus müssen folgende, experimentelle Beobachtungen beachtet werden:

- 1) Bei sonst gleicher Laufmittelzusammensetzung nehmen die R_F -Werte aller S.E. mit steigendem THF-Gehalt zu. Jedoch unterscheiden sich die R_F -Werte der Elemente Er - Lu nicht mehr, so daß diese Elemente nicht getrennt werden.
- 2) Mit steigendem Säuregehalt nehmen die R_F -Werte ab. Ohne Säure findet, wie schon oben berichtet, kein Transport statt.
- 3) Wasser hat im Laufmittel einen ähnlichen Einfluß auf die R_F -Werte wie Säure, d.h., mit steigendem H_2O -Gehalt im Laufmittel nehmen die R_F -Werte ab.

Einen völlig analogen Einfluß hat die rel. Luftfeuchte, der die Platten vor der chromatographischen Entwicklung ausgesetzt waren.

Diese experimentellen Ergebnisse lassen sich so deuten, daß Nitrat-, Wasser- und THF-Moleküle um freie Koordinationsstellen des Kations konkurrieren.

Das heißt, es werden Austauschvorgänge zwischen Wasser, THF und Nitrat der Art:



stattfinden.

Der durch Anlagerung von THF entstehende Komplex wird sich bevorzugt in der organischen Phase aufhalten, also mit größerem R_f -Wert transportiert werden.

Steigender Salpetersäuregehalt verlagert das Gleichgewicht wieder auf die linke Seite, der Komplex wird hydrophiler und dementsprechend seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der stationären Phase größer.

Dementsprechend verringern sich die R_f -Werte. - Der eigentliche Trenneffekt jedoch wird darauf beruhen, daß sich mit abnehmendem Ionenradius der S.E. bei gleicher Laufmittelzusammensetzung unterschiedliche Nitrat-

komplexe bilden. Voruntersuchungen deuten nun darauf hin, daß am Lutetium weniger Nitrationen koordiniert sind, als am Lanthan. Das wiederum bedeutet, daß die gebildeten Komplexe mit steigender Ordnungszahl hydrophober sind, und sich deshalb mehr in der organischen mobilen Phase aufhalten.

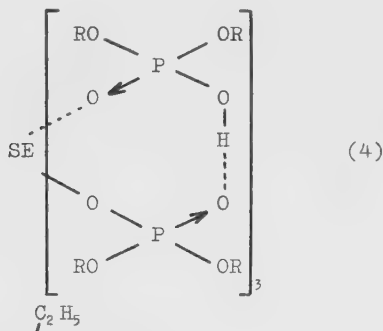
Außerdem muß in Betracht gezogen werden, daß die Komponenten Diethylether, Di-iso-propylether und Paraldehyd in den Laufmittelsystemen mit ihren ebenfalls koordinationsfähigen Sauerstoffatomen bei den oben beschriebenen Vorgängen eine Rolle spielen.

Dieses zeigen experimentelle Untersuchungen, die ergaben, daß nur mit den Komponenten Diethylether und Salpetersäure als Laufmittel ebenfalls ein Transport der S.E. auf der Platte stattfindet. Paraldehyd - Salpetersäure transportiert die S.E. ebenfalls, jedoch wesentlich schlechter als Diethylether. Dieses wird auf der sterischen Hinderung der koordinierenden Sauerstoffatome im Paraldehyd durch die benachbarten Methylgruppen beruhen.

Erhärtet wird dieses durch die Tatsache, daß mit Di-iso-propylether - Salpetersäure kein Transport mehr stattfindet, da hier die sterische Hinderung durch die benachbarten iso-Propylgruppen keine Koordination mehr gestattet.

Die Extraktion von S.E. mit HDEHP ist hingegen wesentlich besser untersucht (72-76).

Für die Struktur der extrahierten Spezies wird in der Literatur (61) vorgeschlagen:



Dieser Komplex wird hauptsächlich in unpolaren Lösungsmitteln gebildet, in denen HDEHP in dimeren Einheiten $(\text{HDEHP})_2$ vorliegt.

Hier sei jedoch darauf hingewiesen, daß die hier aufgeführten Ueberlegungen qualitative Deutungen der bisherigen experimentellen Beobachtungen sind.

Zur endgültigen Aufklärung des Mechanismus werden andere Methoden, wie Elektrophorese, Kalorimetrie oder spektroskopische Untersuchungen notwendig sein.

7. TRENNUNG ALLER SELTENEN ERDEN MITTELS ZWEIDIMENSIONALER CHROMATOGRAPHIE

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß eine Trennung aller 15 S.E. mittels Dünnschichtchromatographie in einem Lauf gut gelingt. Deshalb schien es eigentlich nicht nötig, das Verfahren der zweidimensionalen Chromatographie zu Hilfe zu nehmen. Bei späteren anwendungsbezogenen Untersuchungen ergaben sich jedoch bestimmte Problemstellungen, bei denen die Technik der zweidimensionalen Chromatographie erhebliche Vorteile verspricht. Aus diesem Grunde wurde auch ein Verfahren zur zweidimensionalen Trennung entwickelt und ausgearbeitet. Bei den Ueberlegungen hierzu bot sich an, nicht nur einfach die Trennstrecke zu vergrößern, sondern die Trennleistung des Systems Di-iso-propylether-THF-HNO₃, das allerdings nur die Elemente Lanthan bis Terbium gut trennt, mit den Möglichkeiten des Systems Diethylether/HDEHP/HNO₃ zu verbinden.

Vorversuche zeigten, daß hierbei die Reihenfolge der Laufmittelsysteme

- 1) Di-iso-propylether/THF/HNO₃,
- 2) Diethylether/HDEHP/HNO₃,

festgelegt ist.

Für den ersten Lauf wird man auf jeden Fall das System 1) nehmen müssen. Chromatographiert man nämlich zuerst in einem HDEHP-haltigen Laufmittel, verbleibt dieses nach dem Abdampfen des Ethers und der Salpetersäure auf dem Sorbens, und stört den 2. Lauf derart, daß keine Trennung mehr möglich ist. Versuche, das HDEHP durch Erhitzen der Platte vom Sorbens zu entfernen, scheiterten.

Dieses lag einmal daran, daß sich das Sorbens bei hohen Temperaturen ($>120^{\circ}\text{C}$) zersetzt, zum anderen ist der Dampfdruck des HDEHP zu niedrig, um auf diese Art und Weise Erfolg zu haben.

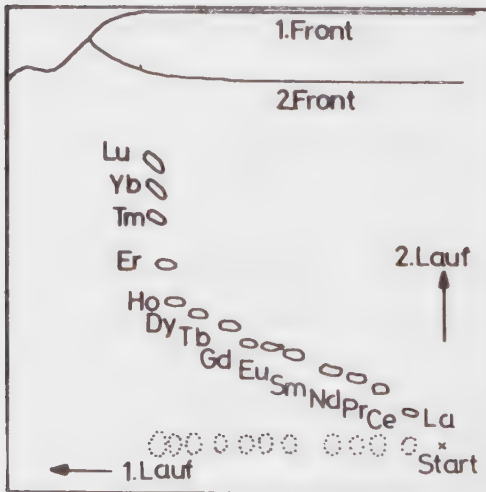
7.1. Arbeitsweise bei der zweidimensionalen Trennung der Seltenen Erden

2 μl einer 0,001 M Lösung aller S.E. werden punktförmig auf eine Platte (54% rel. Feuchte) 2 cm vom linken und 2 cm vom unteren Rand aufgetragen und zunächst in dem Laufmittelsystem Di-iso-propylether/THF- HNO_3 chromatographiert. Als optimale Laufmittelzusammensetzung ergab sich Di-iso-propylether/THF/ HNO_3 (100:70:4). Nach diesem Lauf wird die Platte im Exsikkator bei 54% rel. Luftfeuchte 15 Minuten lang getrocknet und danach senkrecht zur ersten Laufrichtung im Laufmittel Diethylether/HDEHP/ HNO_3 zum zweiten Male chromatographiert. Die Laufmittel-

zusammensetzung beträgt nun Diethylether/HDEHP/ HNO_3 (100:2:2). Der relativ niedrige Salpetersäuregehalt erklärt sich dadurch, daß beim Trocknen der Platten an der Luft noch Salpetersäure vom ersten Lauf auf dem Sorbens zurückbleibt, was zu einer Verringerung der R_F -Werte führt.

Abbildung 10 zeigt die Trennung der S.E. nach dem ersten Lauf (gestrichelt) und die endgültige Trennung aller S.E. nach dem zweiten Lauf.

Abb. 10: Zweidimensionale Trennung aller Seltenen Erden



Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß wie später in Kapitel 8.1.2. noch genauer erläutert wird, die S.E. auch in großen Konzentrationsunterschieden voneinander trennbar sind.

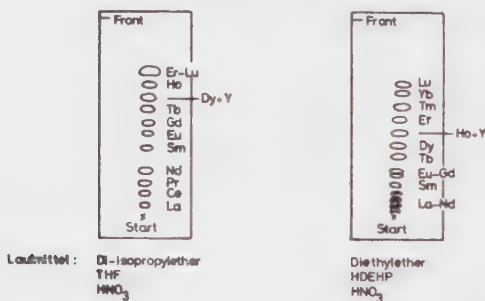
Außerdem zeigte sich hier die interessante Möglichkeit, nicht nur die Elemente der S.E. voneinander, sondern auch noch vom Yttrium abtrennen zu können.

Chromatographiert man nämlich zusammen mit allen S.E. auch das Yttrium mit, so zeigt sich, daß es im Laufmittel Di-iso-propylether/THF/HNO₃, unabhängig von der Zusammensetzung, stets mit der Substanzzone des Dysprosiums transportiert wird.

Im Laufmittel Diethylether/HDEHP/HNO₃ hingegen läuft das Yttrium mit der Substanzzone des Holmiums (Abb. 11).

Durch die Kombination dieser beiden Laufmittelsysteme bei der zweidimensionalen Chromatographie kann dieses Element von den S.E. abgetrennt werden.

Abb. 11: Laufverhalten des Yttriums in verschiedenen Laufmittelsystemen



Das Yttrium lässt sich in allen Fällen sehr gut durch seine selektive Fluoreszenz im UV-Licht bei 254 nm mit Hydroxichinolin als Sprühreagenz nachweisen.

8. ANWENDUNGEN ZUR DÜNNESCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN

8.1. Trennung Seltener Erden untereinander in großen Konzentrationsunterschieden

Bei der ständig zunehmenden Bedeutung der S.E. in der Technik ist es von großer Bedeutung, die einzelnen Elemente in reiner Form zu erhalten und diese Reinheit auch möglichst einfach überprüfen zu können.

Dieses Problem würde für die Dünnschichtchromatographie bedeuten, geringe Mengen Verunreinigungen in reinen S.E. von der Matrix zu trennen und zu identifizieren.

Die Trennung S.E. in großen Konzentrationsunterschieden mittels eindimensionaler und zweidimensionaler dünn- schichtchromatographischer Methoden ist das Thema des folgenden Kapitels.

8.1.1. Eindimensionale Trennung

8.1.1.1. Trennung der Ceriterden

Zunächst wurden systematische Untersuchungen angestellt, die Elemente Lanthan - Gadolinium in großen Konzentrationsunterschieden voneinander zu trennen. Dabei wurde besonderes Gewicht auf die Abtrennung der Elemente gelegt, die der Matrix direkt benachbart sind, denn nach den heute geläufigen Verfahren zur präparativen Trennung der S.E. mittels Ionenaustausch werden diese bevorzugt als Verunreinigung auftreten.

Arbeitsweise:

Unterschiedliche Mengen (20 - 500 μl) der zu untersuchenden Matrix wurden punktförmig auf eine Dünnschichtplatte aufgetragen. Um die Fleckenformen möglichst klein zu halten, wurden Mengen von maximal 5 μl mehrfach hintereinander aufgebracht. Als Stammlösungen wurden methanolische Lösungen der Nitrate der S.E. verwendet, die 30% Salpetersäure enthielten.

Die Konzentrationen der Stammlösungen waren:

- a) 15 μl $\text{Se}^{3+}/\mu\text{l}$
- b) 75 μl $\text{Se}^{3+}/\mu\text{l}$

Nach dem Auftragen der Matrix wurden auf die noch feuchten Flecken als "künstliche Verunreinigung" 2 µl einer 0,001 M Lösung der Elemente Lanthan - Gadolinium gegeben.

Wie entsprechende Untersuchungen zeigten, ergab dieses Verfahren keine anderen Ergebnisse, als fertige Mischungen der Matrix mit den Begleitelementen aufzutragen.

Als Laufmittel wurden zwei Systeme verwendet, die besonders die Elemente Lanthan - Gadolinium gut trennten.

Geeignet waren hierzu:

- 1) Di-iso-propylether/THF/HNO₃ (100:80:5)
- 2) Diethylether/HDEHP/HNO₃ (100: 2:2)

Die Elemente Terbium bis Lutetium laufen hierbei mit der Front.

Tabelle 4 gibt die maximalen Mengen [$M_{\max}$ (in µg)] der einzelnen Matrixelemente an, von denen noch eine Abtrennung der Begleitelemente gelingt.

Tabelle 4: Eindimensionale Trennung der Elemente
Lanthan - Gadolinium in großen Konzentrationsunterschieden

Matrix- element	M _{max} [µg]	Laufmittel	Verhältnis Matrix: Begleit- element
Lanthan	20	1	200:1
	200	2	2000:1
Cer	10	1	100:1
	50	2	500:1
Praseodym	10	1	100:1
	40	2	400:1
Neodym	20	1	200:1
	20	2	200:1
Samarium	20	1	200:1
	50	2	500:1
Europium	2	1	20:1
	5	2	50:1
Gadolinium	3	1	30:1
	1	2	10:1

* Das Elementpaar Europium/Gadolinium wird hier nicht mehr vollständig getrennt.

Hier sei noch einmal besonders darauf hingewiesen, daß Tabelle 4 die Konzentrationsunterschiede angibt, bei denen noch alle S.E. Lanthan - Gadolinium, auch die direkt benachbarten Elemente, voneinander getrennt werden können.

Will man weiter auseinander liegende Elemente voneinander trennen, kann dieses Verhältnis Matrix:Begleitelement unter diesen Bedingungen bis ca. 5000:1 (0,02%) gesteigert werden. Diese Grenze ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der eindimensionalen Chromatographie die maximale Belastbarkeit der Platten bei 500 µg/Element liegt.

Die Grenzen der Konzentrationsunterschiede sind hier sonst durch folgende Faktoren gegeben:

- 1) Die R_f -Werte der Begleitelemente nehmen mit zunehmendem Gehalt der Matrix ab und fallen schließlich in den R_f -Bereich (für größere Substanzzonen wird im folgenden der Begriff " R_f -Bereich" verwendet) der Matrix selbst.
- 2) Der R_f -Bereich der Matrix vergrößert sich mit der aufgetragenen Menge der Matrix, bis schließlich die Substanzzone des Begleitelements hier hineinfällt. Fleckgröße und transportierte Substanzmenge stehen in einer Beziehung zueinander, die PURDY und TRUTER^{26,27)} formuliert haben:

$$F = a \cdot \log m + b$$

wobei F die Fleckgröße und m die Masse der aufgetragenen Substanz ist (a, b = Konstanten).

Diese beiden Effekte addieren sich und begrenzen so die Höhe des Konzentrationsunterschiedes, bei dem noch eine Trennung auch der benachbarten Elemente möglich ist, "nach oben".

Diese "obere Grenze" des Trennverhältnisses wird durch die Schichtdicke des Sorbens mitbestimmt. Versuche, größere Mengen der S.E. auf Platten mit größerer Schichtdicke (Kieselgel 60, 2 mm Schichtdicke) zu transportieren, scheiterten, da sich das Sorbens mit den verwendeten Laufmitteln von der Platte ablöste. Die "untere Grenze" des Trennverhältnisses ist hier dadurch gegeben, daß sich mit chemischen Indikatoren noch ca. $0,1 \mu\text{g}/\text{SE}^{3+}$ indizieren lassen. Diese Grenze sollte sich jedoch durch den Einsatz von Tracern wesentlich verringern lassen.

Untersuchungen hierzu werden in Kapitel 8.1.3. beschrieben.

8.1.2. Zweidimensionale Trennung

In Kapitel 8.1.1. konnte gezeigt werden, daß eine ein-dimensionale dünnschichtchromatographische Trennung der S.E. Lanthan - Gadolinium in Konzentrationsunterschieden bis zu einem Verhältnis Matrixelement: Begleitelement von 2000:1 (0,05%) möglich ist.

Da jedoch ein höheres Trennverhältnis und außerdem die Trennung aller S.E. in großen Konzentrationsunterschieden wünschenswert ist, mußte zur Lösung dieses Problems auf andere Trenntechniken der Dünnschichtchromatographie zurückgegriffen werden. Hier bot sich vor allem die in Kapitel 7. beschriebene zweidimensionale Chromatographie an. Im Ueberschuß wurden hier exemplarisch die Elemente Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Thulium und Yttrium eingesetzt.

Die eingesetzten Lösungen dieser Elemente hatten folgende Konzentrationen:

Lanthan	}	200 µg SE ³⁺ /µl
Neodym		
Samarium		

Praseodym	}	100 µg SE ³⁺ /µl
Cer		

Gadolinium	}	10 $\mu\text{g SE}^{3+}/\mu\text{l}$
Europium		
Yttrium	}	5 $\mu\text{g SE}^{3+}/\mu\text{l}$
Thulium		

(gelöst in 50 Vol./ HNO_3 und 50 Vol.% Methanol)

Außerdem stand eine Lösung der Nitrate aller S.E. (0,025 $\mu\text{g SE}^{3+}/\mu\text{l}$) zur Verfügung. Hiervon wurden zunächst 2 μl und danach die Matrix in 2 μl Mengen punktförmig aufgetragen.

Die rel. Luftfeuchte betrug 60%. Aufgrund dieser etwas höheren Luftfeuchte wurde die Laufmittelzusammensetzung etwas variiert:

1. Lauf: Di-iso-propylether/THF/ HNO_3 (100:70:4)
2. Lauf: Diethylether/HDEHP/ HNO_3 (100: 2:2)

Zwischen den Läufen wurden die Platten 15 Minuten an der Luft getrocknet.

Die maximalen Konzentrationsunterschiede, bei denen noch eine vollständige Trennung aller S.E. erreicht wird, zeigt Tabelle 5.

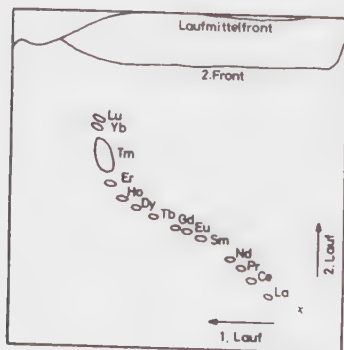
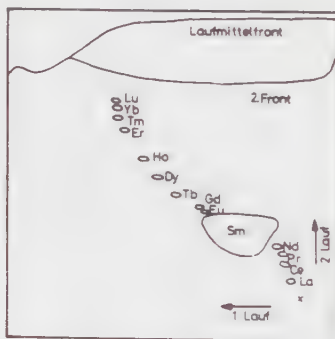
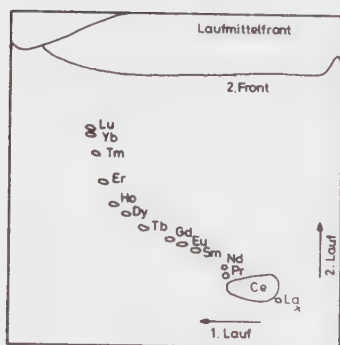
Tabelle 5: Zweidimensionale Trennung aller Seltenen
Erden in großen Konzentrationsunterschieden

Matrizelement	Gehalt Matrix [µg]	Verhältnis Matrix: Begleit- element
Lanthan	400	8000:1 (0,0125%)
Cer	200	4000:1 (0,025 %)
Praseodym	200	4000:1 (0,025 %)
Neodym	200	4000:1 (0,025 %)
Samarium	400	8000:1 (0,0125%)
Europium	20	400:1 (0,25 %)
Gadolinium	30	600:1 (0,17 %)
Thulium	5	100:1 (1 %)
Yttrium	5	100:1 (1 %)

Um diese Ergebnisse besser zu verdeutlichen, sind hier die Chromatogramme einiger zweidimensionaler Trennungen der S.E. in großen Konzentrationsunterschieden abgebildet (Abb. 12).

(Die Elemente Cer, Samarium und Thulium als exemplarische Beispiele).

Abb. 12 : Zweidimensionale Trennung aller Seltenen
Erden aus einer Matrix



Diskussion

Nach Abbildung 14 und Tabelle 5 kann man zusammenfassend folgende Feststellungen machen:

- 1) Die Elemente Lanthan bis Samarium können in den größten Ueberschüssen abgetrennt werden.

(Matrix: Begleitelement 4000:1)

Bei den Elementen Lanthan und Samarium gelingt eine vollständige Trennung aller S.E. sogar bis zu einem Verhältnis Lanthan.bzw. Samarium zu Begleitelementen von 8000:1.

Das liegt daran, daß einmal bei den verwendeten Laufmitteln Lanthan am Startfleck verbleibt und die restlichen Elemente gut aus der Substanzzone des Lanthan heraustransportiert werden können. Zum Anderen steht dem Samarium die "Lücke" des in der Natur nicht bzw. kaum vorkommenden ^{28,29)} Promethiums zur Verfügung. Deshalb läßt sich mehr Samarium transportieren, ohne daß es zu einer Ueberlappung mit den Substanzzonen der Elemente Neodym oder Europium kommt.

- 2) Bei den hier verwendeten Laufmittelsystemen liegen die Elemente Europium und Gadolinium relativ nahe zusammen. Deshalb lassen sich Europium und Gadolinium nur bis zu einem Verhältnis von 400:1 (Eu-Matrix) bzw. 600:1 (Gd-Matrix) trennen. Beide Elemente zusammen lassen

sich jedoch von den übrigen S.E. bis zu einem Verhältnis von 2000:1 abtrennen (entspricht $100 \mu\text{g Eu}^{3+} + \text{Gd}^{3+}$).

3) Ein ähnliches Verhalten zeigen die Yttererden

Terbium - Lutetium und das Yttrium, die ebenfalls mit geringerem R_F -Wertunterschied getrennt werden. Terbium - Lutetium und Yttrium lassen sich bis zu einer Absolutmenge von $5 \mu\text{g/Element}$ von den benachbarten S.E. trennen.

Versucht man, größere Mengen dieser Elemente zu transportieren, vergrößern sich die Substanzzonen derart, daß die Nachbarelemente nicht mehr vollständig abgetrennt werden können.

Die Sichtbarkeitsgrenze bei der zweidimensionalen Chromatographie liegt, aufgrund der schärferen Substanzzonenformen, hier bei $0,05 \mu\text{g/SE}^{3+}$. Damit ergibt sich ein maximales Trennverhältnis von 100:1 (1%) für die Elemente Terbium - Lutetium und Yttrium.

8.1.3. Trennung von Neodym und Promethium in extremen Konzentrationsunterschieden

Wie bereits im Kapitel 8.1.1. beschrieben, ist bei der Trennung der S.E. untereinander das größtmögliche Verhältnis der Konzentrationsunterschiede Matrix: Begleitelement einerseits durch die begrenzte Belastbarkeit des Sorbens mit der Matrix und andererseits durch die Sichtbarkeitsgrenze der restlichen S.E. bei der Indizierung mit chemischen Indikatoren gegeben.

Zur Ueberprüfung der Frage, ob die S.E. untereinander auch noch in extremen Konzentrationsunterschieden getrennt werden können, wurde die Trennung von Tracermengen Promethiums von Neodym herangezogen.

Arbeitsweise:

1 mg Nd^{3+} [als $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$] wurden im Kernreaktor MERLIN der Kernforschungsanlage Jülich 6 Stunden lang mit 10^{14} Neutronen $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bestrahlt. Hierbei entsteht als Tochterprodukt des Zerfalls der aktiven Neodymisotope das Element Promethium.

48 Stunden nach Bestrahlungsende wurde die aktive Neodymprobe zusammen mit 35 mg inaktiven Neodymnitrats

(= 30 μg Nd^{3+} /5 μl) in 1 ml Salpetersäure gelöst und mit Methanol auf 5 ml aufgefüllt.

5 μl dieser Lösung wurden dann auf eine Dünnschichtplatte aufgetragen und in dem Laufmittel Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:2:2) chromatographiert.

Aufgetragen wurden also effektiv:

30 μg Nd^{3+} - inaktiv und

1 μg Nd^{3+} - aktiv.

Aus den 10^{-6} g des aktivierten Neodyms hatten sich aber nach 48 Stunden 10^{-11} g Promethium gebildet. Dies läßt sich leicht nach der folgenden Beziehung berechnen:

$$(5) \quad N_{\text{Pm}} = \frac{\sigma_{\text{Nd}} \cdot \phi \cdot N_{\text{Nd}}}{\lambda_{\text{Pm}}} \cdot \left[\frac{\lambda_{\text{Pm}}}{\lambda_{\text{Pm}} \cdot \lambda_{\text{Nd}}} \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Nd}} \cdot t_B}) \cdot (e^{-\lambda_{\text{Nd}} \cdot t} - e^{-\lambda_{\text{Pm}} \cdot t}) + e^{-\lambda_{\text{Pm}} \cdot t} [(1 - e^{-\lambda_{\text{Pm}} \cdot t_B}) \cdot \frac{\lambda_{\text{Pm}}}{\lambda_{\text{Nd}} \cdot \lambda_{\text{Pm}}} (e^{-\lambda_{\text{Nd}} \cdot t_B} - e^{-\lambda_{\text{Pm}} \cdot t_B})] \right]$$

Hierbei ist:

t_B = die Bestrahlungsdauer

t = die Wartezeit nach der Bestrahlung

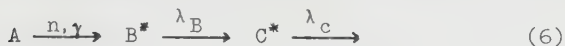
σ_{Nd} = der Neutroneneinfangquerschnitt des jeweiligen Neodymisotops $\text{Nd}-146$, 148 , 150)

ϕ = der Neutronenfluß (hier $10^{14} \cdot \text{n cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

N_{Nd} = Anzahl der vorhandenen inaktiven Atome des jeweiligen Neodymisotops

$\lambda_{\text{Pm-Nd}}$ = spezifische Zerfallskonstante der jeweiligen Promethium- bzw. Neodymisotope

Diese Gleichung gilt allgemein für Reaktionen des Typs:



Auf den hier vorliegenden Fall übertragen bedeutet dies:



wobei

Nd = Nd-146, 148, 150

Nd = Nd-147, 149, 151

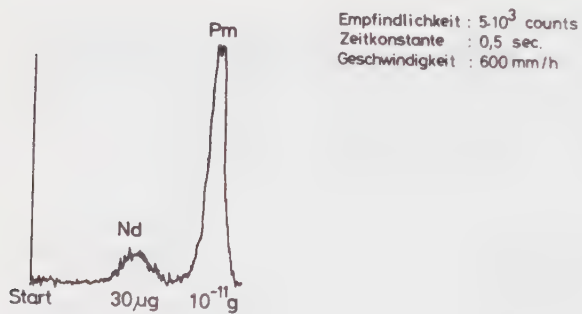
Pm = Pm-147, 149, 151

sind.

Zur Ableitung dieser Beziehung sei hier auf die entsprechende Literatur verwiesen ⁶⁸⁾.

Abbildung 13 zeigt, daß auch in diesem extremen Verhältnis von Neodym:Promethium $10^6:1$ zwei direkt benachbarte S.E. dünn-schichtchromatographisch getrennt werden können. Ohne Zweifel ist es möglich, eine Trennung dieser S.E. unter anderen Bedingungen noch im Verhältnis $10^8-10^9:1$ durchzuführen.

Abb. 13: Trennung zweier benachbarter Seltener Erden
in extremen Konzentrationsunterschieden



8.2. Trennung der Seltenen Erden von den Elementen

Uran und Thorium

Bekannterweise lassen sich die Elemente Uran und Thorium mit verschiedenen Komplexbildnern gut aus salpetersauren Lösungen extrahieren⁸¹⁻⁸⁴). Deshalb schien es interessant, das chromatographische Verhalten dieser Elemente in den hier verwendeten Laufmittelsystemen zu untersuchen; dieses einmal im Hinblick auf die Tatsache, daß in vielen Mineralien Uran und Thorium Begleiter der S.E. sind, und zum anderen in der Kerntechnik hochreine Thorium- bzw. Uranpräparate benötigt werden, die insbesondere keine dieser Elemente mehr enthalten dürfen.

Aus diesen Gründen jedoch war es notwendig, nicht nur das Laufverhalten dieser Elemente überhaupt zu testen, sondern auch zu sehen, ob sie sich in großem Ueberschuß von den S.E. abtrennen lassen.

Bei der Extraktion von Uran und Thorium aus salpetersaurer Lösung mit Diethylether zeigt sich in beiden Fällen, daß mit zunehmendem Gehalt an Salpetersäure der Verteilungskoeffizient steigt⁸⁵⁻⁸⁹).

Dementsprechend ist das chromatographische Verhalten dieser Elemente:

mit zunehmendem Salpetersäuregehalt im Laufmittel nehmen die R_F -Werte zu. Gleiches gilt für steigenden THF-Gehalt.

Zusätzlich beobachtet man eine Aufspaltung der Thorium-Substanzzone. Thorium bildet nun, im Gegensatz zum Uran, bei höherer Säurekonzentration einen stabilen Nitrato-Komplex der Art $\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ (90-93), womit diese beobachtete Aufspaltung gedeutet werden kann.

Dementsprechend kann man zur DC-Trennung der Elemente Uran:Thorium:SE folgende Aussagen machen:

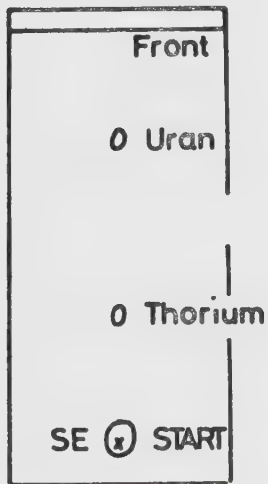
A) Die Trennung der Elemente Uran und Thorium gelingt in einem Laufmittel mit geringem Salpetersäure-Gehalt, damit diese Elemente nicht mit der Front transportiert werden. Andererseits ist auch ein geringer THF-Gehalt notwendig, damit die S.E. am Startfleck verbleiben.

Dementsprechende Untersuchungen ergaben als optimale Laufmittelzusammensetzung hierfür:

Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:20:2)

Abbildung 14 zeigt das Laufverhalten dieser Elemente in oben genanntem Laufmittel.

Abb. 14: Trennung der Elemente Uran - Thorium - SE



B) Chromatographiert man in einem Laufmittel mit hohem HNO_3 - und niedrigem THF-Gehalt, verbleiben die S.E. am Startfleck und die Elemente Uran und Thorium können auch in hohem Ueberschuß abgetrennt werden. Sie laufen dann mit der Front.

Eine Trennung der Elemente untereinander ist hier natürlich nicht mehr möglich.

Als geeignetes Laufmittel erwies sich hierfür Di-isopropylether/THF/ HNO_3 (100:30:10).

Die Anwendung dieser Trennmethode zur quantitativen Bestimmung der S.E., z.B. nach der Spurenfällung mit Thoriumoxalat, wird in Kapitel 8.3.4. näher beschrieben.

In HDEHP-haltigen Laufmitteln werden die Elemente Uran und Thorium stets mit der Front transportiert. Die S.E. werden jedoch ebenfalls noch voneinander getrennt (siehe Kapitel 8.2.1.).

8.2.1. Trennung der Seltenen Erden von Uran in großem Ueberschuß

Wie oben bereits berichtet, werden bei der Verwendung von Uran und Thorium in der Kerntechnik Reinheitsanforderungen besonderer Art gestellt.

So müssen diese besonders frei sein von Stoffen, die einen hohen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen haben, und damit als sog. "Reaktorgifte" die Neutronenbilanz eines Kernreaktors beeinflussen können. Hier spielen die S.E. eine besondere Rolle, einmal, weil hier Isotope mit sehr hohen Einfangquerschnitten vorkommen, zum anderen entstehen die S.E. Lanthan bis Dysprosium als Spaltprodukte bei der Kernspaltung von Uran-235, Uran-233 oder Plutonium-239 (siehe Kapitel 11.). Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit aufgrund der bisherigen experimentellen Ergebnisse eine Methode entwickelt, die es erlaubt, nicht nur Uran und Thorium in großem Ueberschuß von den S.E. abzutrennen, sondern gleichzeitig auch noch diese Elemente untereinander zu trennen.

Arbeitsweise:

13,076 g Uranylнитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ p.A. (Firma Merck) wurden in einem Gemisch aus 2 ml Salpetersäure und 2 ml Methanol gelöst, mit 0,4 ml einer 0,001 M Lösung aller

S.E. versetzt und mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthält nun $6,2 \cdot 10^{-4}$ g $U^{6+}/\mu l$ und $6 \cdot 10^{-9}$ g $SE^{3+}/\mu l$, was einem Verhältnis von Uran: S.E. ca. 100.000:1 entspricht. Man trägt hiervon nun, in 5 μl -Mengen, 5, 10 und 15 μl auf. Dabei läßt man nach jedem Auftragen die Flecken nur antrocknen, da beim vollständigen Trocknen der Substanzflecke das Uranylнитrat aus der Platte herauskristallisiert.

Zur dünn-schichtchromatographischen Trennung wurden nun zwei verschiedene Verfahren angewendet:

1. Trennung Uran - Seltene Erden in einem Lauf

Um Uran und die S.E. in einem Lauf zu trennen, wurden an die Laufmittelzusammensetzung zunächst folgende Anforderungen gestellt:

- a) Ein hoher Salpetersäuregehalt, um das Uranylнитrat mit der Front zu transportieren und so gut von den S.E. abzutrennen.
- b) Da durch den hohen Salpetersäuregehalt gleichzeitig die R_f -Werte der S.E. gesenkt werden, muß parallel dazu der HDEHP-Gehalt im Laufmittel erhöht werden.

Um gleichzeitig auch eine gute Trennung der leichten S.E. zu erreichen, wurde, aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen, außerdem noch THF als weiterer Laufmittelbestandteil hinzugefügt.

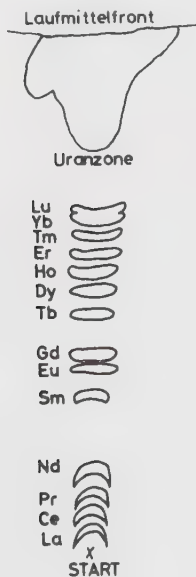
Dementsprechende Untersuchungen ergaben, daß das Laufmittel der Zusammensetzung:

100 Diethylether
15 THF
4 HDEHP
10 Salpetersäure

die besten Resultate lieferte.

Auf diese Art konnten 6-10 mg Uran (berechnet auf U^{6+}) transportiert werden (Abb. 15).

Abb. 15: Trennung der Seltenen Erden von Uran in großem Ueberschuß



2. Trennung Uran - Seltene Erden in zwei Läufen

Eine weitere Verbesserung der unter 1. beschriebenen Methode kann durch folgende Technik erreicht werden:
Zunächst wird das Uranyl nitrat im Laufmittelsystem

Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:30:10)

abgetrennt. Die S.E. verbleiben hier am Startfleck.

Nachdem die Platte 15 Minuten an der Luft bzw. im Exsikkator bei 55% rel. Luftfeuchte trocknete, wurden nun in einem zweiten Lauf die Elemente der S.E. selbst getrennt. Das Laufmittel war hier:

100 Diethylether

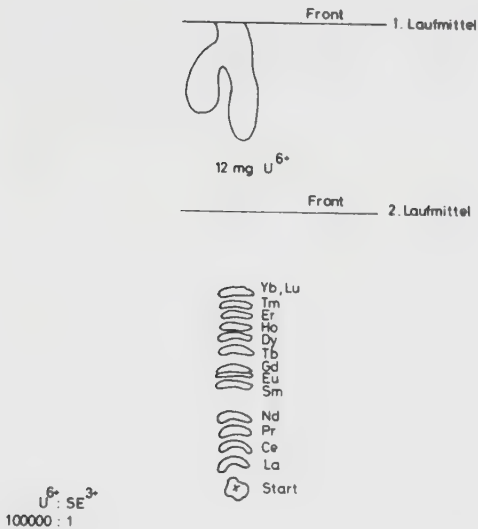
15 THF

3 HDEHP

6 Salpetersäure

(Abb. 16)

Abb. 16: Trennung der Seltenen Erden von Uran in
großem Ueberschuß in zwei Läufen



Der Vorteil der letzteren Methode besteht darin, daß die Substanzzonen der S.E. schärfer begrenzt sind, da bei der Trennung dieser Elemente selbst die Matrix-einflüsse des Urans wegfallen.

Weiterhin sind aus diesem Grunde die R_F -Werte der S.E. unabhängig von der transportierten Menge Uran.

Größere Mengen Uran zu transportieren gelingt auf diesem Plattenmaterial wegen der geringen Schichtdicke (0,25 mm) nicht.

Auf gleiche Art und Weise kann 1 mg Thorium [eingesetzt wurde $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$] von $0,1 \mu\text{g}/\text{SE}^{3+}$ getrennt werden. Dies entspricht einem Verhältnis Thorium:SE von 10.000:1.

8.2.2. Trennung des Urans von Submikromengen Seltener Erden

Um das bisher erreichte Verhältnis bei der Trennung Uran:SE von $10^5:1$ noch zu verbessern, ist es nötig, die Empfindlichkeit des Nachweises der S.E. zu erhöhen, da eine Vergrößerung der transportierten Uranmenge nicht mehr möglich ist.

Hierzu wurden bestimmte Mengen der Elemente Lanthan bis Gadolinium (Tabelle 6) in 20 ml Salpetersäure gelöst und mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt.

20 μ l dieser Lösung wurden auf ein Quarzblöckchen aufgetragen und im Kernreaktor MERLIN der Kernforschungsanlage Jülich 6 Stunden mit 10^{14} Neutronen $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bestrahlt. Die Auswahl der Elemente Lanthan - Gadolinium erfolgte im Hinblick darauf, daß bei der Spaltung von Kernbrennstoff nur die leichten S.E. als Spaltprodukte entstehen.

Tabelle 6: Eingewogene, bestrahlte und chromatographierte Mengen der Elemente Lanthan - Gadolinium zur Trennung von extremen Uranüberschüssen

Verbindung	Eingewogen [g/100 ml]	Bestrahlt [g]	Chromato- graphiert [g]
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,027	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,378	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-11}$
Pr_6O_{11}	0,088	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-11}$
Nd_2O_3	5,451	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,017	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-12}$
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,010	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-12}$
Gd_2O_3	0,792	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$

Nach 96 Stunden wurden die aktivierten Nitrate der S.E. in 2 ml heißer Salpetersäure gelöst, mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt und diese Lösung noch einmal 1:100 verdünnt.

In 10 ml dieser verdünnten Lösung wurden nun 10,7 g Uranylnitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gelöst (entspricht 1 mg $\text{U}^{6+}/2 \mu\text{l}$) und hiervon 4 μl auf eine Dünnschichtplatte aufgetragen (= 2 mg U^{6+}).

Chromatographiert wurde im Laufmittel

Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:2:2)

Parallel hierzu wurden auf derselben Platte 2 μ l einer inaktiven 0,001 M Lösung der Nitrate aller S.E. mitchromatographiert.

Hiermit war später eine eindeutige Zuordnung der aktiven Substanzzonen zu den einzelnen Elementen möglich.

Zur Indizierung der aktiven S.E. wurde die Platte mit einem DC-Scanner vermessen.

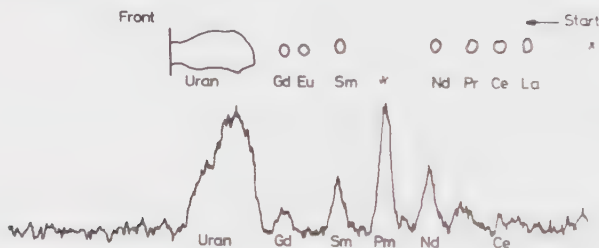
Einstellung des Scanners:

Blende: 2 mm
Geschwindigkeit: 12 mm/h
Empfindlichkeit: 200 counts
Dämpfung: 200 s

Das Ergebnis zeigt Abbildung 17.

Abb. 17: Trennung Uran-S.E. in extremen Konzentrations-
unterschieden

Parallel mitchromatographierte inaktive Seltene Erden
(ca. 0,3 µg/Element; indiziert mit Xylenolorange)



Es gelingt hier, das Konzentrationsverhältnis der
Trennung Uran-S.E. wesentlich zu verbessern. Wie
Abbildung 17 zeigt, gelingt es auch noch Mengen von
 10^{-12} g Samarium von 2 mg Uran abzutrennen. Dies ent-
spricht einem Verhältnis von $1:2 \cdot 10^9$.
Bedenkt man jedoch, daß durch den Zerfall der aufge-
tragenen Menge Neodym (4×10^{-9} g) etwa nur 10^{-15} g
trägerfreies Promethium entstanden sind, so entspricht
dies sogar einem Verhältnis Uran:Promethium von $1:2 \cdot 10^{-12}$.

8.3. Chromatographische Untersuchungen von Gesteinen und technischen Produkten

8.3.1. Untersuchungen von Mineralien mit Seltenen Erden als Hauptbestandteil

Mit den bisher entwickelten Methoden zur DC-Trennung der S.E. lassen sich ebenfalls Gesteine schnell auf ihren Gehalt an S.E. untersuchen ⁶⁴⁾.

In diesem Zusammenhang wurden zunächst eine Reihe von Mineralien getestet, die die S.E. als Hauptbestandteil bzw. Nebenbestandteil enthalten.

Hier sei exemplarisch die Untersuchung des Minerals Xenotim beschrieben. Alle anderen Mineralien, die zur Verfügung standen (Samarskit, Cerit, Euxenit, Yttrotitanit) wurden völlig analog behandelt.

Xenotim, der u.a. in Schlesien, im Granit bei Schreiberhan und bei Königstein in der Nähe von Gorlitz gefunden wird ⁴¹⁾, enthält hauptsächlich die "Yttererden", d.h., die Elemente Terbium bis Lutetium und Yttrium.

Als ungefähre Zusammensetzung des Xenotims wird in der Literatur ⁴¹⁾ angegeben:

"Ceriterdenoxide"	0,3%
"Yttererdenoxide"	62,5%

Ca O	0,4%	P ₂ O ₅	35,6%
Fe O	0,4%	SiO ₂	0,2%
ThO ₂	0,5%	SnO ₂	0,1%

8.3.1.1. Aufschluß und Abtrennung der Seltenen Erden

2 g des Minerals wurden mit 20 ml konz. Schwefelsäure ca. 15 Minuten lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden vorsichtig 100 ml Wasser hinzugegeben und der geringe unlösliche Rückstand abfiltriert und verworfen. Eventuell vorliegendes Ce⁴⁺ kann mit einigen Tropfen H₂ O₂ reduziert werden.

Nach dem Abstumpfen der Lösung mit gasförmigem Ammoniak auf pH 2, fällt man die Oxalate der S.E. und des Thoriums in der Hitze durch Zugabe von 10 ml gesättigter Oxalsäurelösung.

(Hierbei werden auch das Uran und das Scandium mitgerissen, die sich in einigen Mineralien auch eindeutig chromatographisch nachweisen lassen).

Die abfiltrierten Oxalate wäscht man mit verdünnter Oxalsäurelösung sorgfältig (!) sulfatfrei, trocknet und verglüht bei 850°C im Muffelofen zu den Oxiden.

Hiermit konnten 0,86 g der Oxide der S.E. und des Thoriums erhalten werden ($\approx$ 43%). Diese werden in 25 ml Salpetersäure 65% gelöst und mit Methanol auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthält nun 17,2 μg $\text{SE}^{3+}/\mu\text{l}$.

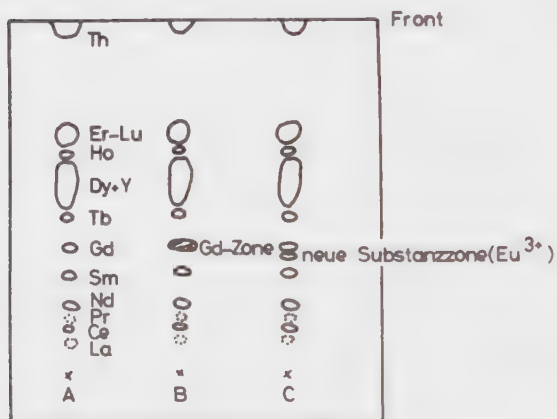
8.3.1.2. Trennung und Identifizierung der Elemente Lanthan - Erbium im Xenotim

2 μl der in wie in Kapitel 8.3.1.1. hergestellten Problelösung werden im Laufmittel Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:70:8) chromatographiert. Die eindeutige Identifizierung der einzelnen Substanzzonen gelingt einfach durch dotierte Zugabe der Reinelemente zur Problelösung.

Das heißt, entweder tritt lediglich eine Verstärkung der fraglichen Substanzzone auf, d.h., das zugefügte Reinelement ist identisch oder aber es tritt eine neue Zone auf.

Das Prinzip dieser Methode verdeutlicht Abbildung 18.

Abb. 18: Identifizierung der Seltenen Erden auf
einem Chromatogramm durch dotierte Zugabe
von Reinelementen



A: 1 μl Xenotim-Lsg.

B: 1 μl Xenotim -Lsg. + 2 μl 0,001 M $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg.

C: 1 μl Xenotim -Lsg. + 2 μl 0,001 M $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg.

Mit diesem Laufmittel konnten so im Xenotim die folgenden Elemente nachgewiesen werden:

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y, Ho und Er - Lu

Sprüht man die entwickelte Platte mit einer 0,1 M Lösung von 1,10 - Phenanthrolin in Methanol an, kann man außerdem noch Europium durch seine rote Fluoreszenz im UV-Licht (254 nm) identifizieren. Lanthan und Yttrium zeigen hierbei eine gelbe Fluoreszenz.

8.3.1.3. Trennung aller Seltenen Erden im Xenotim

Die Trennung aller Elemente der S.E. in einem Gestein bzw. Mineral in einem Lauf stößt auf Schwierigkeiten, da die einzelnen Elemente zum Teil in größeren Konzentrationsunterschieden vorkommen, was besonders die Trennung der "Yttererden" erschwert. Gute Erfolge bringt hier jedoch die Anwendung der zweidimensionalen Chromatographie.

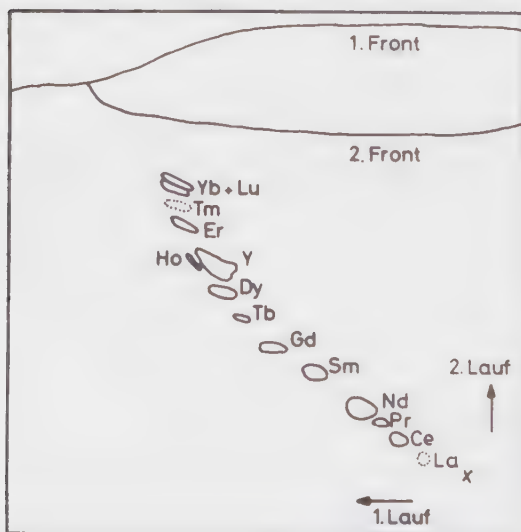
Arbeitsweise:

Zur Trennung aller Elemente der S.E. im Xenotim wurden 1 µl der Probelösung auf eine Dünnschichtplatte aufgebracht, zunächst im Laufmittel Di-iso-propylether/THF/

Salpetersäure (100:70:4) und nach 15 minütigem Trocknen im Exsikkator bei 54% rel. Luftfeuchte im Laufmittel Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:2:2) chromatographiert.

Das Ergebnis zeigt Abbildung 19.

Abb. 19.: Trennung aller Seltenern Erden im Mineral Xenotim mittels zweidimensionaler Chromatographie



In der hier gezeigten Abbildung 21 findet sich die "Harkinssche Regel" (W.D. Harkins, 1917) sehr schön "sichtbar" bestätigt. Diese besagt, daß Elemente gerader Ordnungszahl häufiger vorkommen, als solche mit ungerader.

8.3.2. Chromatographische Analyse eines technischen Produktes

8.3.2.1. "Cermischmetall"

Als technisches Produkt wurde "Cermischmetall" der Firma GOLDSCHMIDT analysiert ⁶³⁾. Die angegebenen Analysendaten waren:

La	28,6%	Ce	53,1%
Pr	5,3%	Nd	12,7%

Arbeitsweise:

0,75 g des Metalls wurden in 5 ml halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst und mit Methanol auf 25 ml aufgefüllt.

Die Lösung enthält nun $30 \mu\text{g SE}^{3+}/\mu\text{l}$.

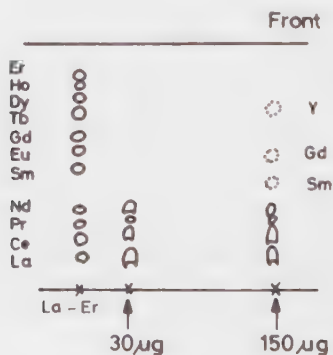
Chromatographiert wurden im Laufmittel Di-iso-propyl-ether/THF/Salpetersäure (100:70:6) (54% rel. Luftfeuchte).

Trägt man 1 μ l dieser Lösung auf, lassen sich die Elemente Lanthan-Neodym gut trennen und identifizieren. (Abbildung 20).

Man sieht, daß die von der Firma GOLDSCHMIDT angegebenen Analysendaten gut mit den relativen Fleckgrößen auf dem Chromatogramm übereinstimmen, so daß hierdurch eine einfache Abschätzung des Gehaltes an S.E. möglich ist.

Trägt man größere Mengen (3-5 μ l) der Probelösung auf, werden zwar die Hauptbestandteile La - Nd nicht mehr vollständig getrennt, doch lassen sich noch Verunreinigungen von Samarium, Gadolinium und Yttrium gut nachweisen, die in der Analyse der Firma GOLDSCHMIDT nicht angegeben waren (Abb. 20)

Abb. 20: Trennung der Seltenen Erden in einem technischen Produkt ("Cermischmetall")



8.3.3. Reinheitsprüfungen von Verbindungen

8.3.3.1. Praseodymoxid Pr_6O_{11} (Firma GOLDSCHMIDT)

Das Praseodymoxid Pr_6O_{11} wurde von der Firma GOLDSCHMIDT ohne Reinheitsangaben geliefert.

Arbeitsweise:

1 g Pr_6O_{11} werden in 5 ml Salpetersäure 65% gelöst, Pr^{4+} durch Zugabe einiger Tropfen H_2O_2 reduziert und mit Methanol auf 25 ml aufgefüllt (die Lösung enthält nun $33 \mu\text{g Pr}^{3+}/\mu\text{l}$).

Aufgetragen wurden 1-4 μl dieser Probelösung und im Laufmittel Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:2:2) chromatographiert. Hierdurch lassen sich eindeutig Cer und Neodym als Verunreinigung feststellen.

8.3.3.2. Cernitrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Firma MERCK)

Wie einerseits im Pr_6O_{11} Verunreinigungen dünnschichtchromatographisch festgestellt werden konnten, lassen sich andererseits auch Verunreinigungen auf diese Art und Weise ausschließen ⁶³⁾.

Die Firma MERCK gibt bei ihrem Präparat "Cer-III-nitrat, reinst" in der Typenanalyse z.B. Erbium und Ytterbium zu 0,2% an.

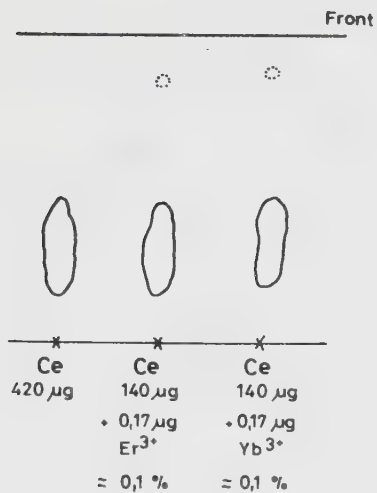
Arbeitsweise:

2,17 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in 2 ml Salpetersäure 65% und 5 ml Methanol gelöst und mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt.

Diese Probelösung enthält nun $70 \mu\text{g Ce}^{3+}/\mu\text{l}$. Hiervon werden $6 \mu\text{l}$ (entspricht $420 \mu\text{g Ce}^{3+}$) aufgetragen und im Laufmittel Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:70:8) chromatographiert. Verunreinigungen waren nach dem Anfärben nicht sichtbar.

Trägt man jedoch nur $2 \mu\text{l}$ ($\approx 140 \mu\text{g Ce}^{3+}$) auf und setzt je $1 \mu\text{l}$ einer 0,001 M Erbium- bzw. Ytterbiumnitratlösung ($0,17 \mu\text{g Er}^{3+}$ bzw. $0,17 \mu\text{g Yb}^{3+}$) hinzu, was einem Verhältnis von 824:1 bzw. 0,12% entspricht, sind beide Substanzen gut sichtbar. Hierdurch kann festgestellt werden, daß die angegebenen Reinheiten mit Sicherheit nicht zu hoch angesetzt sind (Abb. 21).

Abb. 21: Chromatographische Analyse von "Cer-III-nitrat", Firma MERCK



8.3.4. Anreicherung und Trennung Spuren Seltener Erden in Gesteinen

In Kapitel 8.3.1.3. wurde die Trennung von S.E. in Xenotim gezeigt, einem Mineral, in dem diese Elemente als Hauptbestandteil vorkommen.

Hier soll die Anreicherung und Trennung der S.E. in Gesteinen beschrieben werden, in denen sie nur in Spuren vertreten sind ⁴³⁾.

Analysiert wurden zwei Gesteine:

A) ein "Spilitischer Schalstein"

Fundort: Südufer der Lahn

B) ein "Kristallschalstein mit Lagergängen
spilitischer Diabasen"

Fundort: Westfuß des Schellhofkopfes

Aufschluß und Anreicherung der Seltenen Erden

3 g des feingepulverten Steines werden dreimal mit konz. Salzsäure abgeraucht und schließlich in 6 N Salzsäure aufgenommen. Der sehr geringe, unlösliche Rückstand wird verworfen und das Eisen durch dreimalige Extraktion mit Isobutylmethylketon (IBMK) entfernt.

Nach dem Verkothen des IBMK wird die klare, farblose Lösung mit gasförmigem Ammoniak auf pH 1,5 - 2 eingestellt, mit 40 mg Thoriumnitrat als Spurenfänger ⁶⁵⁾ versetzt, und die Oxalate des Thoriums und der S.E. in der Hitze durch Zugabe von 30 ml 3% Oxalsäurelösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und sorgfältig (!) mit Wasser und 1 N Salpetersäure gewaschen und bei 1000°C zu Oxiden verglüht, die hier-nach in wenigen Millilitern Salpetersäure 65%, die 0,03 M H_2F_2 enthält, gelöst werden.

Nach dem vorsichtigen Eindampfen zur Trockene wird mit wenig Salpetersäure 65% aufgenommen, auf 0,3 - 0,5 ml eingeengt und hiervon 10 - 14 μ l in 2 - 5 μ l Mengen auf eine Platte aufgetragen.

Chromatographiert wurde in den Laufmitteln:

A) Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:2:3,5)

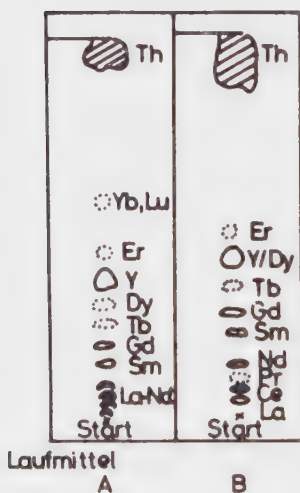
B) Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:70:6)

Europium wurde durch seine charakteristische Fluoreszenz im UV-Licht mit 1,10 -Phenanthrolin, die anderen S.E. aber durch Zusatz dotierter Mengen bekannter Elemente eindeutig identifiziert (siehe auch Kapitel 8.3.1.2.).

Es konnten eindeutig die Elemente:

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er und
sehr schwach Yb bzw. Lu nachgewiesen werden.

Abb. 22: Trennung von Spuren Seltener Erden in
Spilitischem Schalstein



Die Abschätzung des Gehalts der einzelnen Elemente
über die Fleckgröße stimmte mit den durch Neutronen-
aktivierungsanalyse gefundenen Werten für ähnliche
Gesteine gut überein ⁴⁴⁾.

9. QUANTITATIVE BESTIMMUNG DER SELTENEN ERDEN NACH
IHRER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG
MITTELS PHOTOMETRISCHER METHODEN

Nachdem es gelingt, alle S.E. dünnstschichtchromatographisch voneinander zu trennen, erscheint es von Interesse, die einzelnen Elemente nach ihrer Trennung auch quantitativ bestimmen zu können. Hier bietet sich zunächst als empfindliches und genaues Verfahren die Photometrie an. Zur photometrischen Bestimmung der S.E. werden in der Literatur eine Reihe von Arbeitsvorschriften und Indikatoren erwähnt ²⁻⁵⁾.

In der vorliegenden Arbeit werden alle photometrischen Untersuchungen mit Neothorin als Indikator vorgenommen. Photometriert wurde bei pH 8 und 578 nm gegen den Blindwert.

Photometer: "Eppendorf", Firma Netheler
"ELKO II", Firma Zeiss

Das Lambert-Beersche Gesetz ist von 0,15 - 6 $\mu\text{g SE}^{3+}/\text{ml}$ erfüllt.

Nach diesem Verfahren wurden zunächst Eichgeraden für die Elemente Cer, Neodym, Samarium und Gadolinium im Bereich 0,2 - 1,5 $\mu\text{g SE}^{3+}/\text{ml}$ aufgestellt. Die hieraus ermittelten

molaren Extinktionskoeffizienten ϵ betrugen für die einzelnen Elemente:

$$\epsilon_{\text{Ce}} = 21017 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{\text{Nd}} = 21023 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{\text{Sm}} = 21688 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{\text{Gd}} = 24257 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

9.1. Photometrische Bestimmung der Seltenen Erden nach ihrer dünnschichtchromatographischen Trennung

Arbeitsweise:

Um die einzelnen Elemente der S.E. nach ihrer Trennung photometrisch bestimmen zu können, müssen die Substanzen zunächst von der Platte und vom Sorbens möglichst verlustfrei abgetrennt werden. Hierzu wurde folgende Methode ausgearbeitet ⁹⁷⁾:

Um zunächst die Ausbeute der Abtrennung von Platte und Sorbens zu testen, wurden verschiedene Gemische der Elemente Ce, Nd, Sm und Gd mit bekanntem Gehalt auf eine Platte aufgetragen und im Laufmittel Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:70:6) chromatographiert.

Nach der Trennung wurden die Substanzen mit Neothorin und gasförmigem Ammoniak indiziert.

Danach wurden die Flecken vorsichtig abgekratzt und das Kieselgel sorgfältig in ein 50 ml Becherglas überführt, mit 20 ml Salpetersäure 65% zerkocht und die Flüssigkeit weitgehend eingedampft. Untersuchungen zeigten, daß die hier beschriebene Elution mit Salpetersäure 65% die besten Ergebnisse brachte. Man erhält nun eine trübe, farblose bis leicht gelbliche Flüssigkeit. Das Unlösliche wird über ein Mikrofiltergerät (Membranfilter, SARTORIUS 8 μ m) abfiltriert und sehr sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen. Man engt das Filtrat hiernach auf ca. 20 ml ein, versetzt es nach dem Abkühlen mit 2 ml 0,1% Neothorinlösung und 5 ml Puffer (1 N Triäthanolaminlösung - 0,5 N Salpetersäure 1:1), stellt genau auf pH 8 ein und füllt mit destilliertem Wasser auf 50 ml auf. Wird in 10 ml Volumen gearbeitet, reduzieren sich die Anteile an Indikatorlösung und Puffer entsprechend.

Photometriert wird wieder bei 578 nm gegen den Blindwert.

Die Nachweisgrenzen für die einzelnen Elemente sind:

Cer	0,14 µg	Ce ³⁺ /ml
Neodym	0,15 µg	Nd ³⁺ /ml
Samarium	0,15 µg	Sm ³⁺ /ml
Gadolinium	0,14 µg	Gd ³⁺ /ml

Von jedem Element werden nun 2 - 15 µg aufgetragen, getrennt und bestimmt.

Die Messergebnisse zeigt Tabelle 7.

Tab. 7: Photometrische Bestimmung der Seltenen Erden
nach ihrer chromatographischen Trennung

Element	C_s [μg]	C_{ph} [μg]	N
Cer	2	1,963	3
	3	2,92	3
	10	9,75	3
	15	14,59	3
Neodym	2	1,96	3
	4	3,9	3
	10,1	9,83	3
	15,1	14,59	3
Samarium	2,1	2,06	3
	3,2	3,11	3
	10	9,65	3
	15	14,53	3
Gadolinium	1,53	1,47	3
	3,06	2,96	3
	10,13	9,9	3
	20,27	19,91	3

Hierbei ist:

C_s : die aufgetragene und chromatographierte Menge des jeweiligen Elements

C_{ph} : die photometrisch nach der Trennung bestimmte Menge des jeweiligen Elements (Mittelwert)

N : Anzahl der Messungen

Aus diesen Untersuchungen zeigte sich, daß es möglich ist, die S.E. Lanthan - Erbium nach ihrer dünn-schicht-chromatographischen Trennung einzeln photometrisch zu bestimmen.

Nach dem Ablösen von der Platte und dem Sorbens konnten noch im Mittel 97% der eingesetzten Mengen wiedergefunden werden.

Weitergehende Untersuchungen zeigten jedoch, daß es nicht möglich ist, die S.E. photometrisch zu bestimmen, wenn sie mit HDEHP-haltigen Laufmitteln getrennt wurden. Schon sehr geringe Mengen HDEHP oder Phosphorsäure, die als Hydrolyseprodukt beim Zerkochen des HDEHP mit Salpetersäure entsteht, stören die Ausbildung des farbigen Komplexes S.E.-Indikator und verhindern so eine photometrische Bestimmung.

9.2. Photometrische Bestimmung von Spuren Seltener Erden in Spilitischem Schalstein

Die in Kapitel 8.3. entwickelte und beschriebene Methode zur photometrischen Bestimmung der S.E. nach ihrer dünnschichtchromatographischen Trennung soll nun zur Bestimmung einzelner S.E. in "Spilitischem Schalstein" angewendet werden. Der Aufschluß, Fällung der S.E. mit Thoriumoxalat und die qualitative Bestimmung der S.E. wurden bereits in Kapitel 8.3.4. beschrieben.

Quantitative Voruntersuchungen zeigten, daß nach dieser Vorschrift 94,84% ($s = 0,506$; $N = 25$) der S.E. als Oxalate mitgefällt werden. Hier war es jedoch wegen der begrenzten Kapazität des benutzten Plattenmaterials nötig, das Thorium vor der chromatographischen Trennung der S.E. abzutrennen, da zur quantitativen Bestimmung größere Mengen der Probe aufgetragen werden müssen.

Das Thorium wurde deshalb als Thoriumjodat $[\text{Th}(\text{JO}_3)_4]$ gefällt. Hierbei bleiben die S.E. quantitativ in Lösung ⁴⁵⁾.

Arbeitsweise:

Die Thorium und S.E. enthaltende Lösung wird in der Hitze mit einem geringen Ueberschuß 5%iger Kaliumjodat-Lösung (KJO_3) versetzt, der feine Niederschlag abfiltriert und mehrfach mit einigen Millilitern verdünnter Salpetersäure, die 0,5% KJO_3 enthält, gewaschen.

Das Filtrat wird fast bis zur Trockene eingeengt, mit Methanol auf 0,1 ml aufgefüllt und 20 - 80 µl auf eine Dünnschichtplatte aufgetragen. Anschließend wird im Laufmittel Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:70:6) chromatographiert.

Bestimmt wurden wieder die Elemente Ce, Nd, Sm und Gd.

Messergebnisse:

Gesamtgehalt S.E.:

$$\bar{x} = 65,5 \text{ ppm} \quad s = 7,52 \quad N = 10$$

(photometrisch nach der Thoriumabtrennung bestimmt)

Tabelle 8: Gehalt der einzelnen Elemente

Element	Gehalt [ppm]	s	N	S _{rel} [%]
Cer	16,9	2,76	10	16,0
Neodym	7,5	0,78	10	10,5
Samarium	1,5	0,18	10	11,9
Gadolinium	1,6	0,27	10	17,4

s = Standardabweichung

N = Anzahl der Messungen

S_{rel} = relative Standardabweichung

Nach Literaturangaben wird der Gehalt an S.E. in ähnlichen Gesteinen mit 30 - 260 ppm angegeben ⁴⁴⁾. Diese Ergebnisse wurden mittels Neutronenaktivierungsanalyse erhalten.

Bildet man die Verhältnisse Gehalt Element : Gehalt Summe aller S.E. $\frac{SE^{3+}}{\sum SE^{3+}}$, so stimmen die Messungen der hier vorliegenden Arbeit sehr gut mit den Angaben in der Literatur überein ⁴⁴⁾.

Diese hier beschriebene Methode gibt also die Möglichkeit, auch die einzelnen Elemente der S.E. photometrisch in Gesteinen zu bestimmen, in denen sie nur in Spuren vorliegen.

10. RADIOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Anfänge der sog. "Aktivierungsanalyse" gehen auf das Jahr 1936 zurück, als HEVESY und LEVI ⁴⁶⁾ ein Gemisch S.E. mit thermischen Neutronen aus einer Ra - Em - Be - Quelle bestrahlten und so 0,1% Dysprosium in der Probe bestimmen konnten. Allgemein versteht man inzwischen unter "Aktivierungsanalyse" die Umwandlung eines zu bestimmenden, stabilen Isotops durch Beschuß mit Neutronen, Photonen oder verschieden geladenen Teilchen in ein radioaktives Isotop, welches dann aufgrund seiner charakteristischen Strahlung bestimmt werden kann.

Hauptsächlich werden als aktivierende Teilchen jedoch thermische Neutronen ($E_n < 0,2 \text{ eV}$) verwendet, da diese zum einen besonders hohe Wirkungsquerschnitte haben und zum anderen in Kernreaktoren sehr hohe Flüsse ($10^{14} - 10^{15} \text{ Neutronen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) zur Verfügung stehen. Dadurch wiederum lassen sich hohe spezifische Aktivitäten induzieren.

Diese Größe der induzierten Aktivität A für das Isotop (1) läßt sich durch die bekannte "Aktivierungsgleichung" beschreiben:

"Aktivierungsgleichung":

$$A(1) = \frac{N_1 \cdot \Phi \cdot \sigma_1 \cdot m_1}{M_1} (1 - e^{-\lambda_1 t}) \quad (6)$$

wobei:

N_1 = Loschmidt-Zahl [mol^{-1}]

Φ = Neutronenfluß [$\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]

σ_1 = Neutroneneinfangquerschnitt für (1)

m_1 = Masse des zu aktivierenden Isotops (1) [g]

M_1 = Atomgewicht von (1) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

λ_1 = spezifische Zerfallskonstante von (1) [s^{-1}]

t = Bestrahlungsdauer [s]

(In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich mit thermischen Neutronen aktiviert).

Neben einigen anderen Elementen (In, Mn, Re, Ir, Au) ⁴⁷⁾ lassen sich, wegen ihres hohen Neutroneneinfangquerschnitts, besonders die S.E. gut mit thermischen Neutronen aktivieren. So können z.B. noch 10^{-14} - 10^{-15} g Dysprosium bzw. Europium neutronenaktivierungsanalytisch bestimmt werden ⁴⁷⁾.

Zur aktivierungsanalytischen Bestimmung der S.E. z.B. in Gesteinen oder anderen Proben, werden meist zwei Methoden angewendet:

1) Die "zerstörungsfreie Analyse"

Hierbei wird die gesamte Probe mit thermischen Neutronen aktiviert und ohne weitere chemische Aufarbeitung γ -spektroskopisch, meist mit einem hochauflösenden Ge(Li)-Detektor vermessen.

Man nutzt hierbei die unterschiedlichen Halbwertzeiten der verschiedenen zu bestimmenden Isotope aus und vermisst die Probe mehrfach über einen längeren Zeitraum (ca. 1 Monat). Während anfangs nur die intensiv strahlenden Isotope kurzer Halbwertzeit bestimmt werden, können dann zu einem späteren Zeitpunkt auch die schwächeren Aktivitäten der langlebigen Nuclide gemessen werden. Der Nachteil dieser Methode ist, daß sich einerseits Störungen durch Ueberlagerung verschiedener Isotope nicht vermeiden lassen; andererseits ist die lange Analysendauer von Nachteil ⁴⁸⁻⁵¹).

2) Analyse mit Gruppenanreicherung

Nach einer zweiten, vielfach angewendeten Methode trennt man die S.E. vor oder nach der Aktivierung durch Zusatz von inaktiven Trägern (z.B. SE, Ca, Fe) ab und bestimmt sie dann γ -spektroskopisch ⁵²⁻⁵⁷).

Zwar läßt sich hierdurch die Analysenzeit verkürzen (ca. 8 Tage), doch bedeutet der experimentelle Umgang mit den hochaktiven Gesteinsproben (besonders Na-24, Mn-59 oder das Trägerelement) eine große Strahlenbelastung und Kontaminationsgefahr für den Experimentator, die umfangreiche Abschirmung notwendig machen.

Deshalb bieten sich die hier entwickelten und beschriebenen DC-Verfahren an, die einmal eine schnelle Trennung aller S.E. gestatten und außerdem die Möglichkeit geben, Thorium als Spurenfänger vor der Bestrahlung einzusetzen, einfach wieder abzutrennen und somit nicht mitbestrahlen zu müssen. Mit diesem Ziel wurden zunächst grundsätzlich Untersuchungen durchgeführt, wie weit sich die Vorteile der Neutronenaktivierungsanalyse mit denen der Dünnschichtchromatographie koppeln lassen.

10.1. Berechnung der induzierten Aktivitäten

Zu Voruntersuchungen wurden Proben der S.E. mit bekanntem Gehalt aktiviert. Hierzu mußten die zu erwartenden Aktivitäten berechnet werden, um entsprechende Abschirmmaßnahmen treffen zu können.

Dieses geschah in allen Fällen nach der Tabelle von F. BAUMGÄRTNER ²⁵⁾.

10.2. Probenbereitung, Bestrahlungsdaten, Proben- aufarbeitung

Zur Aktivierung bekannter Proben der S.E. werden zunächst Versuche unternommen, diese direkt als Oxide in fester Form oder die wässrigen Lösungen der Nitrate zu bestrahlen. Beide Methoden erwiesen sich als sehr nachteilig.

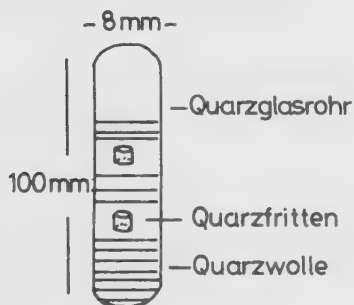
Aktiviert man z.B. die in Quarzampullen eingeschmolzenen Oxide, besteht beim Öffnen der Ampullen eine hohe Kontaminationsgefahr durch Verstauben der pulverförmigen, hochaktiven Substanzen.

Andererseits bildet sich beim Bestrahlen wässriger Nitratlösungen der S.E. durch Radiolyse Knallgas, das sich beim Öffnen der Ampullen entzündet. Aus leicht

einsichtigen Gründen wurde auch auf diese Methode verzichtet.

Zur Aktivierung wurden deshalb die Lösungen der Nitrate der S.E. auf Quarzfritten aufgebracht, unter einer Rotlichtlampe getrocknet und, eingebettet in Quarzwolle, in Quarzröhrchen eingeschmolzen (Abb. 23).

Abb. 23: Probenbereitung zur Bestrahlung der Seltenen Erden



Der Vorteil dieser Methode ist, daß die Quarzfritten die zu bestrahlenden Nitrate "wie ein Schwamm" festhalten.

Hierdurch wird einerseits ein Verstauben der S.E. vollständig unterbunden, andererseits können die Nitrate durch kurzes Aufkochen der Fritten mit Salpetersäure 65% vollständig in Lösung gebracht werden. Die so vorbereiteten Proben wurden im Kernreaktor FRJ 1 "MERLIN" der Kernforschungsanlage Jülich aktiviert. Die Bestrahlungsdauer kann zwischen Sekunden und Tagen, der Neutronenfluß zwischen 10^{12} und 10^{14} n · cm⁻²s⁻¹ variiert werden.

Außerdem besteht die Möglichkeit, Proben unter Rotation zu bestrahlen, um den Einfluß von Neutronenflußgradienten im Reaktorkern auszuschalten.

Nach Bestrahlungsende kühlten die Proben einige Stunden ab, hauptsächlich um die Aktivität des Si-31 ($T_{1/2}$ = 2,3 h) abklingen zu lassen.

Nach dem Transport der aktiven Proben zum Zentralen Isotopenlabor der Ruhr-Universität Bochum wurden die Ampullen in einer Glove-Box hinter 5 cm Bleiabschirmung zerschlagen, die Quarzfritten in Meßkolben überführt, die Nitrate der S.E. mit einigen ml heißer Salpetersäure 65% gelöst und nach dem Abkühlen mit Methanol auf das entsprechende Volumen aufgefüllt. Die aktiven Lösungen wurden dann zur besseren Entnahme der Probenlösung in Rollrandgläser umgefüllt.

10.3. Bestimmung der Ausbeute der Seltenen Erden nach ihrer DC-Trennung

Als weitergehende Voruntersuchung wurde an vier representativen Elementen (Pr, Eu, Tb und Er) überprüft, inwieweit die Tracer der S.E. nach der chromatographischen Trennung und dem Ablösen der aktiven Substanzzonen von der Platte wiedergefunden werden.

Diese Untersuchungen wurden sowohl für die ein- wie auch für die zweidimensionale Trennung durchgeführt.

Hierzu wurden aktive Probelösungen der Nitrate der Elemente Pr, Eu, Tb und Er auf der in Kapitel 10.2. beschriebenen Art und Weise hergestellt.

(Aktiviert wurden 2×10^{-4} g Pr^{3+} , 2×10^{-6} g Eu^{3+} , 10^{-3} g Tb^{3+} und 2×10^{-4} g Er^{3+} ; die Bestrahlungszeit betrug 24 Stunden, der Neutronenfluß $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, die Abklingzeit bis zur Messung ca. 24 Stunden).

Die aktivierten Nitrate der S.E. wurden danach in 2 ml Salpetersäure 65% und 8 ml Methanol gelöst und von dieser Testlösung zunächst 2 μl ohne chromatographische Trennung im γ -Counter vermessen.

In einer zweiten Meßreihe wurden die Elemente zusammen mit 2 µl einer 0,001 M inaktiven Lösung aller S.E. auf DC-Platten aufgetragen und eindimensional mit den Laufmitteln

Diethylether/HDEHP/Salpetersäure

A)	100	:	2	:	1,8
B)	100	:	1	:	2,6

getrennt.

Laufmittel A) eignet sich besonders zur Trennung der Elemente La - Tb, während Laufmittel B) die Elemente Tb - Lu sehr gut trennt (rel. Luftfeuchte 50%).

Zweidimensional wurden die S.E. getrennt in:

1. Lauf: Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:80:4)
2. Lauf: Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:2:1,1)

Nach der Entwicklung werden die getrennten Substanzen mit Xylenolorangelösung/gasförmiges Ammoniak indiziert.

Die Elementzonen von Pr, Eu, Tb und Er werden hiernach, um ein Verstauben des Kieselgels zu verhindern, mit "Neatan"-Lösung angesprüht und fixiert und danach mit einem Skalpell ausgeschnitten und ebenfalls im γ -Counter vermessen.

Tabelle 9 gibt die Ergebnisse dieser Untersuchungen wieder.

Tabelle 9: Ausbeute aktiver Seltener Erden nach der DC-Trennung

Element	Zählrate [ipm]	s	S rel. [%]	N
Pr _N	1 881 120	49 172	2,61	10
Pr _{1D}	1 854 826	44 861	2,42	10
Pr _{2D}	1 849 198	30 124	1,63	10
Eu _N	55 878	1 495	2,68	10
Eu _{2D}	55 251	1 363	2,47	10
Eu _{2D}	55 210	1 323	2,40	10
Tb _N	838 685	16 683	1,99	10
Tb _{1D}	828 628	14 479	1,75	10
Tb _{2D}	827 863	15 775	1,91	10
Er _N	492 445	6 729	1,37	10
Er _{1D}	486 995	5 875	1,21	10
Er _{2D}	486 009	5 776	1,19	10

Hierbei ist:

$\text{Pr}_N, \text{Eu}_N,$ Tb_N, Er_N	= Mittelwerte der Zählraten ohne dünn- schichtchromatographische Entwicklung in Impulsen pro Minute [ipm].
$\text{Pr}_{1D}, \text{Eu}_{1D},$ $\text{Tb}_{1D}, \text{Er}_{1D}$	= Mittelwerte der Zählraten der einzelnen Elemente nach eindimensionaler Ent- wicklung.
$\text{Pr}_{2D}, \text{Eu}_{2D},$ $\text{Tb}_{2D}, \text{Er}_{2D}$	= Mittelwerte der Zählraten der einzelnen Elemente nach zweidimensionaler Ent- wicklung.
s	= Standardabweichung der Zählraten
$S_{\text{rel.}}$	= die relative Standardabweichung [in %]
N	= die Anzahl der Messungen

Ueberprüft man die Mittelwerte der Meßreihen für die einzelnen Elemente mit dem "t-Test" ^{62,79)}, findet man in allen Fällen, daß die Mittelwerte mit einer statistischen Sicherheit von $S = 99\%$ einer Grundgesamtheit angehören.

Man kann sagen, daß man die Tracer der S.E. nach der DC-Trennung quantitativ "wiederfindet". Es treten also weder durch den chromatographischen Transport noch bei der Abtrennung der mit "Neatan" fixierten Substanz-zonen Verluste auf.

Dies gilt sowohl für die eindimensionale wie auch für die zweidimensionale Trennung.

Hiermit sind die ersten Voraussetzungen gegeben, später S.E. nach ihrer Aktivierung zu trennen und durch Vergleich ihrer Zählraten mit denen von Standards quantitativ zu bestimmen.

10.4. Untersuchungen über die Effektivität der DC-Trennung benachbarter Elemente

Mit Hilfe radioaktiver Tracer ist die einfache Möglichkeit gegeben zu prüfen, "wie vollständig" die S.E. bei der DC-Trennung voneinander getrennt werden.

Zur quantitativen Beschreibung dieses Sachverhaltes soll der Dekontaminationsfaktor G eingeführt werden.

Unter diesem Dekontaminationsfaktor G bei der Trennung zweier Elemente S.E.₁ und S.E.₂ soll hier verstanden werden:

$$G = \frac{N_{SE_1}^+}{N_{SE_1}} \quad (7)$$

wobei $N_{SE_1}^+$ = die Menge des Elementes SE₁, die nach der Trennung noch in der Substanzzone des Elementes SE₂ gemessen werden kann [in Impulsen pro Minute] und N_{SE_1} = die gesamte Menge des Tracers SE₁ ist [in Impulsen pro Minute].

Arbeitsweise:

Je 8 mg der Elemente Praseodym, Samarium und Erbium werden 6 Stunden lang mit $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ aktiviert.

Nach 48 Stunden Abklingzeit werden die Quarzblöckchen in 2 ml Salpetersäure 65% aufgekocht und mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt.

Von dieser Stammlösung wurden 5 μl , zusammen mit 2 μl einer inaktiven 0,001 M Lösung aller S.E. auf eine Platte aufgebracht und zweidimensional chromatographiert.

Laufmittel:

1. Lauf: Di-isopropylether/THF/Salpetersäure (100:80:4)
2. Lauf: Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:2:1,1)

(Matrix = 4 $\mu\text{g}/\text{SE}^{3+}$)

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 10 bzw. 10a wiedergegeben.

Hier werden einmal (Tab. 10) die Impulsraten der Matrixelemente und die Impulsraten der restlichen, von der Matrix abgetrennten Elemente (in Impulsen pro Minute) gezeigt.

In Tabelle 10a hingegen ist der oben definierte Dekontaminationsfaktor G tabelliert.

Tabelle 10: Effektivität der Abtrennung aller Seltenen Erden von einer Matrix

	Pr-Matrix		Sm-Matrix		Er-Matrix	
	$\bar{x}_{Pr}$	s	$\bar{x}_{Sm}$	s	$\bar{x}_{Er}$	s
La	194	11	1.365	80		
Ce	7.137	106	250	12		
Pr	1.889.985	17044	234	11		
Nd	1.072	43	756	19		
Sm	1.947	59	8.561.667	127340		
Eu	1.223	16	31.649	1211		
Gd			706	14		
Tb			618	27		
Dy						
Ho					3.222	97
Er					490.959	5.562
Tm					2.504	53
Yb					4.080	90
Lu					739	59
N = 8			N = 5		N = 8	

Hierbei ist:

$\bar{x}$ = Mittelwert der Zählraten (in Impulsen pro Minute)

s = Standardabweichung der Messungen

N = Anzahl der Messungen

Tabelle 10a: Dekontaminationsfaktoren G bei der zwei-dimensionalen Trennung der Seltenen Erden untereinander

	G _{Pr}	G _{rel.}	G _{Sm}	G _{rel.}	G _{Er}	G _{rel.}
La	0,0001	0,01%	0,0002	0,02%		
Ce	0,003	0,3%	0,00003	0,003%		
Pr			0,00002	0,002%		
Nd	0,0005	0,05%	0,00009	0,009%		
Sm	0,001	0,1%				
Eu	0,0006	0,06%	0,004	0,4%		
Gd			0,00008	0,008%		
Tb			0,00007	0,007%		
Dy						
Ho					0,007	0,7%
Er					0,005	0,5%
Tm					0,008	0,8%
Yb					0,002	0,2%
Lu						

Man sieht anhand dieser Tabellen, daß mit der zwei-dimensionalen Chromatographie selbst direkt benachbarte Elemente mit Dekontaminationsfaktoren von $G = 2 \cdot 10^{-5}$ bis $8 \cdot 10^{-3}$ voneinander getrennt werden können. Das heißt, in benachbarten Substanzzonen befinden sich maximal 0,8 - 0,002% der Aktivität der Matrix.

10.5. Einfluß der Selbstabschirmung bei der Aktivierung

Bei aktivierungsanalytischen Bestimmung von S.E. muß folgendes bedacht werden: eine mögliche Verminderung des Neutronenflusses innerhalb der Probe durch Abschirmung durch die S.E. selbst. Das heißt, daß die zu aktivierenden Atome innerhalb der Probe, je nach Zusammensetzung, einem geringeren Neutronenfluß ausgesetzt sind und deshalb weniger aktiviert werden, als z.B. gleichzeitig mitbestrahlte Standards. Dadurch würde ein geringerer Gehalt der Probe vorgetäuscht.

Da in der Literatur zu diesem Problem außerordentlich widersprüchliche Aussagen gemacht werden ⁶⁹⁻⁷¹), wurden eigene Untersuchungen vorgenommen.

Prinzip:

Geringe Mengen zweier "Indikatorelemente" (hier Yb und Eu) werden einmal innerhalb einer Matrix mit hohem Neutroneneinfangquerschnitt und einmal außerhalb dieser Matrix unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Das heißt, tritt ein Abschirmeffekt auf, werden die Indikatorelemente in der Matrix eine geringere spezifische Aktivität haben als die ohne Matrix bestrahlten. Als Matrixelement mit hohem Neutroneneinfangquerschnitt wurde

Dysprosium ausgewählt (1000 bzw. $1700 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Um eindeutige Aussagen machen zu können, wurden die Indikatorelemente in großen Mengen der Matrix aktiviert ($8,8 \text{ mg Dy}^{3+}$, $23 \text{ } \mu\text{g Yb}^{3+}$, $22 \text{ } \mu\text{g Eu}^{3+}$). Die Aktivitäten der Matrixelemente werden γ -spektrometrisch bestimmt.

Arbeitsweise:

$0,260 \text{ g Yb}_2\text{O}_3$ ($\approx 0,2228 \text{ g Yb}^{3+}$) und $0,616 \text{ g Eu(NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ ($\approx 0,109 \text{ g Eu}^{3+}$) werden in je 10 ml Salpetersäure 65% gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.

Weiterhin wurden $5,051 \text{ g Dy}_2\text{O}_3$ ($\approx 4,4 \text{ g Dy}^{3+}$) in ca. 5 ml Salpetersäure 65% gelöst, von obigen Stammlösungen je 5 ml hinzupipettiert und schließlich mit tri-dest. Wasser auf 20 ml aufgefüllt.

Ebenfalls 10 ml der Indikatorlösung wurden lediglich mit tri-dest. Wasser auf 20 ml aufgefüllt.

Von diesen beiden Lösungen wurden je $40 \text{ } \mu\text{l}$ auf Quarzblöckchen aufgetragen und 6 Stunden mit $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ aktiviert. Dabei befanden sich die Indikatorelemente und die Matrix in derselben Quarzampulle, um sie unter möglichst gleichen Bedingungen zu aktivieren.

Effektiv wurden bestrahlt:

23 μg Yb^{3+} und 22 μg Eu^{3+}

A) innerhalb einer Matrix von 8,8 mg Dy^{3+}

B) außerhalb, ohne den Einfluß der Matrix

Nach der Aktivierung wurden die aktiven S.E. in 2 ml Salpetersäure 65% gelöst und mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt.

Hiervon wurden nach 96 Stunden Abklingzeit 5 μl γ -spektrometrisch vermessen und die Aktivitäten der Indikatorelemente Yb und Eu über die Zählraten ihrer Gammapeaks bei:

Eu - 152, 154 = 121,79 KeV

Yb - 175 = 395,95 KeV

bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigt die Tabelle 11.

Tabelle 11: Aktivitäten der Elemente Yb und Eu nach
ihrer Aktivierung innerhalb und außerhalb
einer Dy-Matrix

	Zählraten Indikatorelement			
	Eu	s	Yb	s
in Matrix	3821	461,8	1745	72,8
ohne Matrix	3814	459,5	1638	98,8

Die Werte sind Mittelwerte aus $N = 5$ Messungen.

Messzeit = 30 Minuten

Abstand Probe - Detektor = 3 cm

Die einzelnen Messwerte befinden sich im Anhang
Tabelle A₇.

Überprüft man wieder die Schwankungen der Mittelwerte
der Messreihen mit den "t-Test" ^{62,79)}, so findet man,
daß sie mit einer statistischen Sicherheit von $S = 99\%$
einer Grundgesamtheit angehören.

Man kann hieraus folgern, daß die Indikatorelemente Eu und Yb sowohl innerhalb einer Dy-Matrix (8,8 mg Dy³⁺), als auch ohne den Einfluß dieser Matrix gleichermaßen aktiviert werden, d.h., dem gleichen Neutronenfluß ausgesetzt waren. Die Dy-Matrix übt also in diesem Fall keinen Abschirmeffekt aus. Der Grund hierfür wird sein, daß die Quarzfritten selbst als "Verdünnern" für die zu bestrahlende Probe wirken und so eine meßbare Abschirmung verhindern ⁶⁸⁾.

Ähnlich wirken die in der Literatur ⁶⁸⁾ beschriebenen Verdünner, wie MgO, CaO, Al₂O₃ oder SiO₂, die jedoch meist pulverförmig eingesetzt werden und deshalb nachteilig gegenüber der hier beschriebenen Bestrahlungsmethode sind.

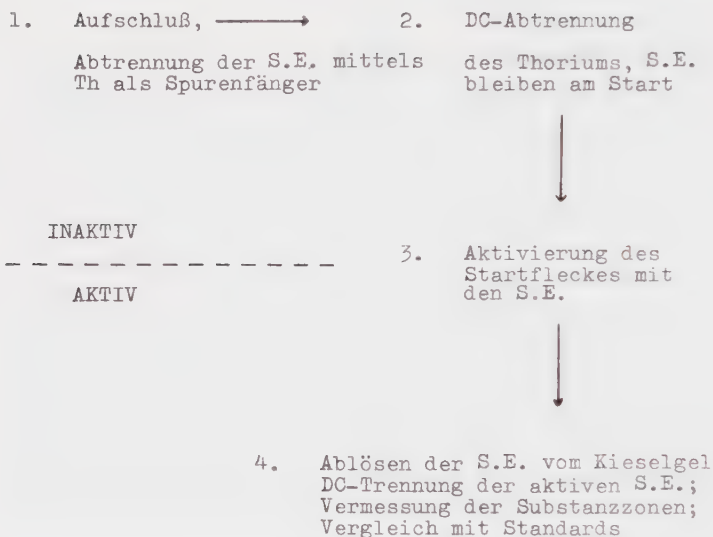
10.6. Anwendungen der DC-Trennung aktivierter Seltener Erden

10.6.1. Neutronenaktivierungsanalytische Bestimmung von Spuren Seltener Erden in Gesteinen unter Anwendung der Dünnschichtchromatographie

Die Bestimmung von Spuren S.E. in Gesteinen mittels Neutronenaktivierungsanalyse gehört heute noch zu einem gebräuchlichen Analysenverfahren ⁴⁸⁻⁵⁷). Jedoch treten bei der Aktivierung von Gesteinsproben außerordentlich hohe Aktivitäten auf. Hierüber wurde bereits in Kapitel 10 berichtet. Es soll nun ein neuer, einfacherer Weg zur Bestimmung der S.E. in Gesteinen beschrieben werden, bei dem

- A) die S.E. ohne Zuhilfenahme der Gammaspektroskopie bestimmt werden und
- B) bei dem die Abtrennung der S.E. vor der Bestrahlung stattfindet, und so hohe Aktivitäten des mitaktivierten Gesteins oder des Spurenfängers vermieden werden.

Der Weg ist hierbei:



Zunächst jedoch war es nötig zu überprüfen, inwieweit
bei der DC-Trennung des Thorium-Spurenfängers in Punkt 2.

A) Thorium quantitativ abgetrennt wird und

B) die S.E. hierbei auch am Startfleck verbleiben.

zu A)

1 mg Th^{4+} [als $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$] werden auf eine DC-Platte aufgebracht und das Thorium mit dem Laufmittel

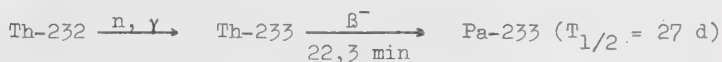
Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:30:10)

abgetrennt.

Die Startfleckzonen werden ausgeschnitten, in Aluminium-Folie verpackt und zusammen mit entsprechenden Thorium-Standards aktiviert (6 Stunden; $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Das Thorium wird in Standard und Probe über das entstehende Tochterisotop Pa-233 γ -spektrómetrisch bestimmt.

Pa-233 entsteht nach:



und kann über die γ -Linien bei 312 KeV, 300 KeV oder 341 KeV bestimmt werden.

Ergebnis:

Impulsrate 312 KeV:

Standard 10^{-9} g Th^{4+} ; $\bar{x} = 2211$, $s = 80$

Probe (Startfleck): $\bar{x} = 395$, $s = 30$

Gehalt Th am Startfleck: $1,8 \cdot 10^{-10}$ g

Hierbei ist:

$\bar{x}$ = Mittelwert der Impulsraten des 312 KeV-Peaks

s = Schätzwert der Standardabweichung ($N = 5$)

Das heißt, nach der Abtrennung von 1 mg Th^{4+} verbleiben weniger als 1 ppm Th^{4+} (0,18 ppm) am Startfleck (Messwerte siehe Tabelle A₈ im Anhang).

zu B)

Analoge Versuche mit Tracern S.E. zeigten, daß diese nach der Abtrennung des Thoriums quantitativ am Startfleck verbleiben.

Diese Voruntersuchungen zeigen, daß es möglich sein wird, nach obrigem Schema Spuren S.E. in einem Gestein zu bestimmen.

Analysiert wurde der Stein "NIM 49/71".

(Dieser voranalysierte Stein wurde freundlicherweise vom Institut für Spektrochemie, Dortmund, zur Verfügung gestellt).

10.6.1.1. Aufschluß des Steins, Abtrennung der Seltenen Erden und ihre Bestimmung

Ca. 0,5 g des Gesteins werden 1 Stunde bei 850°C geglüht und nach dem Abkühlen im Exsikkator genau 0,5 g eingewogen.

Das Gestein wird dreimal mit 40 ml eines Gemisches aus Perchlorsäure:Flußsäure 1:1 im Teflon-Tiegel abgeraucht. Der Rückstand wird dann in 1 M Salzsäure gelöst und 100 mg Th^{4+} (als $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) zugefügt. Durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak werden die Hydroxide von Fe, Mn, Th und den S.E. gefällt, abzentrifugiert und zweimal mit tri-dest-Wasser gewaschen. Nach dem Lösen der Hydroxide in 0,1 N Salpetersäure werden bei pH 1,5 die Oxalate des Thoriums und der S.E. gefällt. Dieser Zyklus wird zweimal wiederholt. Parallele Untersuchungen mit Tracern zeigten, daß hierbei keine Verluste der S.E. auftreten.

Zum Schluß werden die Hydroxide des Thoriums und der S.E. in wenig Salpetersäure gelöst, unter einem Heizstrahler fast bis zur Trockene eingeengt und mit Methanol:Salpetersäure 1:1 auf 1 ml aufgefüllt.

Hiervon wurden 5 x 10 µl auf eine DC-Platte aufgetragen und das Thorium im Laufmittel

Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:30:10) abgetrennt.

Die Startflecke werden mit einem Skalpell ausgeschnitten, in Aluminium-Folie verpackt und zusammen mit entsprechenden Standards der S.E. 6 Stunden mit $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ aktiviert.

Die Auswertung erfolgte nach 48 Stunden. Dazu wurden die aktiven S.E. vom Kieselgel mit 2 ml heißer Salpetersäure 65% abgelöst, das Kieselgel abzentrifugiert und von der überstehenden Lösung 5 x 5 µl (mit 2 µl einer 0,001 M Lösung aller S.E.) auf eine Platte aufgetragen und im Laufmittel

Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:1:2,6) chromatographiert.

Ebenfalls wurden die Standards, die in 10 ml Methanol: Salpetersäure gelöst waren, mitchromatographiert (5 x 5 µl).

Die mit Xylenolorange/gasf. Ammoniak indizierten Substanzzonen der S.E. wurden ausgeschnitten und die Elemente Dy, Ho, Er und Yb im γ -Counter, die Elemente La, Ce, Pr, Sm und Eu γ -spektrometrisch vermessen.

Tabelle 13: Zählraten der Standards

Element	gemessene Menge SE^{3+} [g]	Zählrate	s	$S_{rel}\%$	N
La	$8,0 \cdot 10^{-7}$	33 052	181,8		
Ce	$3,2 \cdot 10^{-7}$	1 103	33,2		
Sm	$7,2 \cdot 10^{-8}$	66 377	25,8		
Eu	$6,5 \cdot 10^{-9}$	5 966	77,2		
Dy	$5,6 \cdot 10^{-10}$	5 148	268,4	5,2	5
Ho	$7,8 \cdot 10^{-11}$	7 049	189,0	2,6	5
Er	$8,9 \cdot 10^{-11}$	665	56,4	8,5	5
Yb	$7,9 \cdot 10^{-11}$	1 027	74,9	7,3	5

Die Nachweisgrenzen der vermessenen Elemente ergeben sich bei diesem Verfahren und äusseren Bedingungen zu:

La : $5,9 \cdot 10^{-9}$ g	Ce : $8,0 \cdot 10^{-8}$ g
Sm : $4,6 \cdot 10^{-9}$ g	Eu : $3,1 \cdot 10^{-10}$ g
Dy : $1,0 \cdot 10^{-11}$ g	Ho : $1,0 \cdot 10^{-12}$ g
Er : $1,3 \cdot 10^{-11}$ g	Yb : $7,2 \cdot 10^{-12}$ g

Tabelle 13: Zählraten der Proben

Element	Zählrate	s	S _{rel} [%]	gemessene Menge SE ³⁺ [g]	Menge SE im lg Stein [g]	Gehalt SE [ppm]
La	19 476	140		$4,7 \cdot 10^{-7}$	$9,45 \cdot 10^{-4}$	945
Ce	1 000	31,6		$2,9 \cdot 10^{-7}$	$1,172 \cdot 10^{-3}$	1172
Sm	33 864	184		$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	148
Eu	7 630	87,4		$8,3 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	33
Dy	15 596	421	2,7	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	27
Ho	32 745	1460	4,5	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	6
Er	2 522	183	7,2	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	5
Yb	5 192	517	9,9	$4 \cdot 10^{-10}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	6

Meßbedingungen:

La, Ce, Sm, Eu: Gammaskpektrometrisch

Abstand Detektor-Probe: 3 cm

Meßzeit: $3 \cdot 10^4$ s

20 µl Probelsg.; 100 µl Standardlsg.

Dy, Ho, Er, Yb: Szintillationszähler

Meßzeit: 10 min

5 µl Probe; 5 µl Standard

Bei den γ -spektrometrischen Meßungen ist als Standardabweichung $s = \sqrt{x}$ (x = Zählrate) angegeben.

10.6.1.2. Vergleich der Meßergebnisse mit vorliegenden Referenzanalysen

Der hier auf S.E. untersuchte Stein wurde, im Rahmen einer Ringuntersuchung, auf verschiedene Art und Weise (Atomabsorption, Emissionspektrometrisch, Massenspektrometrisch, Neutronenaktivierungsanalytisch, Röntgenfluoreszenz) von einer Reihe von Laboratorien, unabhängig voneinander untersucht ⁷⁷⁾.

Die Ergebnisse dieser Ringuntersuchung sollen hier mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit verglichen werden.

Element	Referenzanalysen [in ppm]	eigene Messung
La	994, 602, 1364, 1522, 1484, 600, <2400, 1880	945 ppm
Ce	850, 1400, 1190, 1200 1000, 600, 900, 1500, 840	1172 ppm
Sm	148, 80, 114, 142, 100, 8, <1000, 30, 35	148 ppm
Eu	30, 20, 24, 20, 26, <200, 12, 3	33 ppm

Element	Referenzanalysen [in ppm]	eigene Messung
Dy	30, 20, 34, 34, <200, <1000, 22, 3	27 ppm
Ho	<20, 4, 6, <100, <1	6 ppm
Er	10, 6, 12, <200, <20, <1	5 ppm
Yb	<20, 2, 8, 4, 4, <200, 4, <1	6 ppm

Alle Angaben aus 77).

Man sieht, daß die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Werte mit den Ergebnissen der Ringuntersuchung gut übereinstimmen, obwohl zu bemerken ist, daß dort oft sehr unterschiedliche oder ungenaue Angaben gemacht werden. Durch die hier beschriebene Methode ist es also möglich, Spuren S.E. in Gesteinen (hier exemplarisch die Elemente Dy, Ho, Er, Yb), ohne Zuhilfenahme der γ - Spektrometrie, d.h. mittels Szintillationszähler zu bestimmen, was vorher nicht möglich war.

Die sehr gute Trennung der aktiven S.E. untereinander ermöglicht eine quantitative Bestimmung durch Vergleich der Gammazählraten der einzelnen Elementzonen mit denen von Standards.

11. ABTRENNUNG VON SELTENEN ERDEN ALS SPALTPRODUKTE IN BESTRAHLTEN KERNBRENNSTOFFEN ("COATED PARTICLES")

Die bei der Kernspaltung von spaltbaren Nucliden, wie U-235, U-233 und Pu-239 auftretenden Spaltprodukte sind zum großen Teil Isotope der S.E. Von den langlebigen Spaltprodukten machen diese sogar über 70% aus ⁷⁸⁾.

Diese Tatsache macht natürlich die S.E., hier sind die Elemente La - Eu gemeint, zu einem außerordentlich interessanten und wichtigen Objekt der Kerntechnologie, zumal einige Spaltprodukte auch die Eigenschaft haben, in besonderem Maße thermische Neutronen zu absorbieren (Sm-149 hat einen Neutroneneinfangquerschnitt von $41\,000 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Die Abtrennung der S.E. von bestrahlten Kernbrennstoffen war bisher immer ein aufwendiges Verfahren, welches zeitraubende Methoden verlangte ⁹⁴⁾.

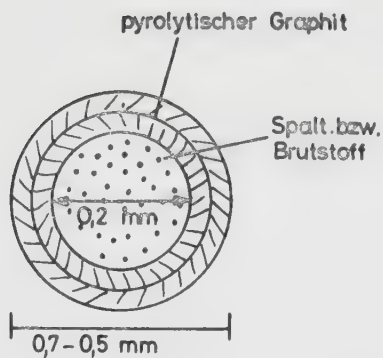
Nun konnte in Kapitel 8.2.2. an Modellösungen gezeigt werden, daß es möglich ist, S.E. von Uran in großem Ueberschuß dünn-schicht-chromatographisch abzutrennen. Deshalb bietet es sich an, zu untersuchen, inwieweit sich die S.E. als Spaltprodukte aus bestrahlten Kernbrennstoffen von Uran und den übrigen Spaltprodukten mittels

der hier beschriebenen DC-Methoden abtrennen und identifizieren lassen.

In diesem Rahmen wurde nun Kernbrennstoff unter bekannten Bedingungen (Neutronenfluß, Bestrahlungsdauer) bestrahlt. Eingesetzt wurde hochangereichertes Uran (93% U-235) in Form von mit pyrolytischem Graphit beschichteten Brennstoffteilchen, sogenannten "coated particles". Diese Partikel enthalten oftmals noch Th-232 als Brutstoff. Hier wurde jedoch ausschließlich Uran bestrahlt.

Abbildung 24 zeigt den schematischen Aufbau dieser "coated particles".

Abb. 24 : "coated particles"



Die Hülle aus pyrolytischem Graphit hat hauptsächlich die Aufgabe, als erste Schwelle die Abgabe von entstehenden Spaltprodukten an das Kühlmittel zu verhindern.

11.1. Qualitative Voruntersuchungen mit lange abgeklungenem Kernbrennstoff

Zu ersten qualitativen Voruntersuchungen wurde ein
"coated particle", welches relativ lange abgeklungen
war, untersucht.

Die Daten des Partikels waren:

Gewicht:	100 μ g
Uran gesamt:	11,72%, davon 90% U-235
Thorium:	52,46% (Brutstoff)
Abklingzeit:	3 a
Abbrand:	$\text{fima}\% = 100 \cdot \frac{N_f}{N_o} = 4,8\%$

Wobei $N_f = \sum N_{fi}$, d.h., die Summe über alle gespaltenen
Nuclide ($i = \text{U-233, U-235, Pu-239}$) und
 $N_o = \sum N_{oj}$, d.h., die Summe über alle eingesetzten
Nuclide ($j = \text{Th-232, U-235, U-238}$) ist ⁹⁵⁾.

Arbeitsweise:

Nach dem mechanischen Entfernen der Graphithülle wird das aus UO_2 und ThO_2 bestehende Partikel in 1 ml Salpetersäure, die 0,03 M H_2F_2 enthält, durch längeres Kochen gelöst. Nach dem Abkühlen werden 5 μl dieser Probelösung direkt auf eine DC-Platte aufgetragen und im Laufmittel

Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:3:2)

chromatographiert.

Mittels Autoradiographie oder Gammaskopie können eindeutig die Elemente Cer, Praseodym, Promethium, Europium und Yttrium identifiziert werden. Uran und Thorium laufen mit der Front, während am Startfleck quantitativ das Cs-134 , 137 verbleibt. Es zeigte sich hier schon eindeutig, daß eine gammaskopische Bestimmung der Isotope

Pm-147 , Eu-154 , Eu-155 und Y-91

ohne diese Anreicherung nicht möglich ist.

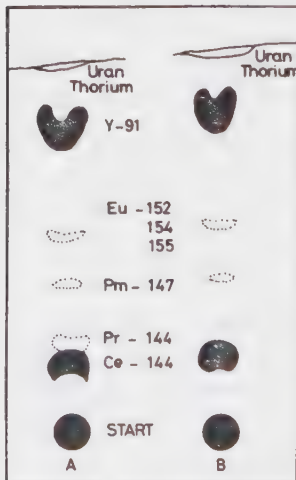
Die einzelnen Isotope konnten identifiziert werden durch die Gammalinien:

Pm-147	122 KeV
Eu-154	123 KeV, 724 KeV, 1004 KeV, 1274 KeV
Eu-155	87KeV, 106 KeV
Y-91	1205 KeV

Die Abbildung 25 zeigt zwei Autoradiographien eines Chromatogramms.

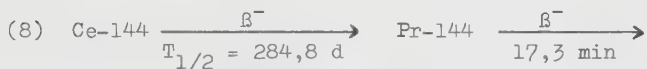
- A) sofort nach Ende der Entwicklung
- B) nach 6 Stunden

Abb. 25: Autoradiographie der DC-Abtrennung von Seltenen Erden aus lange abgeklungenen Brennelementen



Man sieht sehr gut die Trennung des Nuclides Pr-144 von seinem Mutternuclid Ce-144.

Ce hat eine Halbwertszeit von 284,8 d und bildet als Tochterprodukt das Nuclid Pr-144 neu (Gleichung 8). Dieses hat aber nur eine Halbwertszeit von 17,3 Minuten und ist deshalb kurz nach seiner Abtrennung vom Ce-144 vollständig zerfallen. Dies sieht man sehr gut an der später aufgenommenen Autoradiographie B, auf der die "Schwärzung" des Pr-144 fehlt.



Nd-144 (stabil)

11.2. DG-Abtrennung von Seltenen Erden aus frisch bestrahlten Brennelementen

11.2.1. Experimentelles

Zu den Untersuchungen werden fünf der oben beschriebenen "coated particles" im Kernreaktor MERLIN der Kernforschungsanlage Jülich bestrahlt.

Daten der "coated particles":

Gewicht: 100 μg /Partikel

Durchmesser: 0,65 mm

Kerndurchmesser: 0,205 mm

Gehalt Uran: 22,19%

Dies entspricht also einem Gehalt von 103,5 μg U-235
in 5 Partikeln.

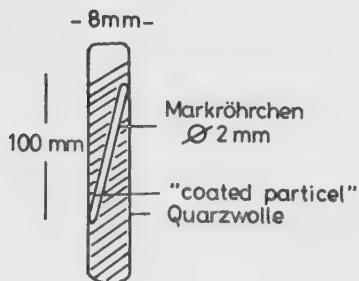
Bestrahlungsdauer: $5,45 \cdot 10^5 \text{s}$

Neutronenfluß: $7 \cdot 10^{13} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Vor der Bestrahlung wurden die Graphithüllen der Partikel mechanisch aufgebrochen, um später das im Kern enthaltene UO_2 problemlos in Salpetersäure lösen zu können. Das Partikel enthielt kein Th-232 als Brutstoff.

Hiernach wurden die Partikel in einem Markröhrchen ($\varnothing$ 2 mm; Wandstärke 0,1 mm; Quarzglas) und, durch Quarzwolle geschützt, dann in einem Quarzrohr ($\varnothing$ 8 mm, Länge 10 cm) eingeschmolzen (Abb. 26).

Abb. 26: Probe zum Bestrahlen von Kernbrennstoff



Hierdurch ist später eine gefahrlose Weiterverarbeitung der Partikel möglich.

18 Stunden nach der Bestrahlung wurde die Probe zum Zentralen Isotopenlabor der Ruhr-Universität Bochum

transportiert (50 kg Pb-Behälter) und das äußere Quarzrohr in einer Glove-Box aufgebrochen.

Das Markröhrchen mit den bestrahlten, hochaktiven Partikeln wird in einem geeigneten Präparateglas im Aktivabzug zerstoßen und mit 1 ml Salpetersäure 65% aufgekocht. Hierbei wird radioaktives Jod (J-130-133) frei.

Von dieser Probelösung werden nach dem Abkühlen, ohne weitere chemische Aufarbeitung, direkt 5 - 25 µl auf eine DC-Platte aufgetragen.

Chromatographiert wurde in den Laufmitteln:

Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:3:2)

(eindimensional)

und

1. Lauf: Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:80:4)

2. Lauf: Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:4:2)

(zweidimensional)

11.2.2. Auswertung mittels Autoradiographie

Zunächst wurden die entwickelten Platten mittels Autoradiographie ausgewertet.

Die Abbildungen 27 und 28 zeigen die Autoradiogramme, die von der eindimensionalen und zweidimensionalen Abtrennung der S.E. von den übrigen Spaltprodukten erhalten wurden.

Abb. 27: Autoradiogramm der eindimensionalen Abtrennung der Seltenen Erden von bestrahlten Kernbrennstoffen

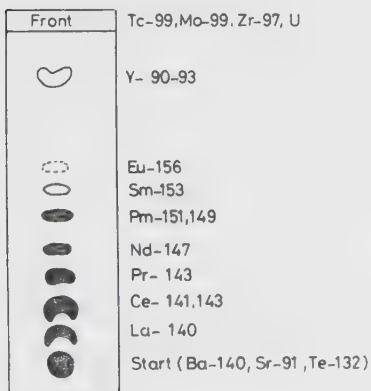
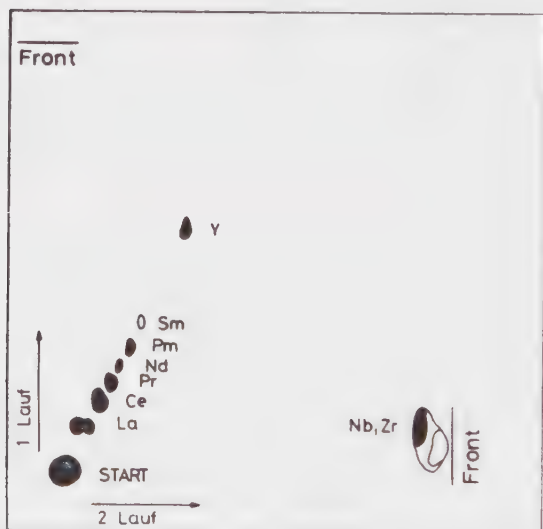


Abb. 28: Autoradiogramm der zweidimensionalen Abtrennung der Selteneen Erden von bestrahlten Kernbrennstoffen



KODIREX-Film (Firma KODAK)

13 x 18 cm,

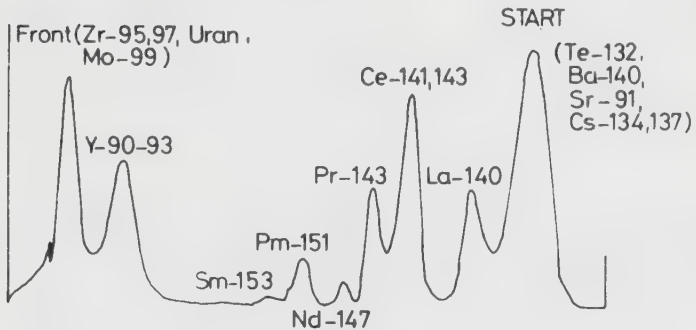
Expositionszeit: 1 Minute

(Die Identifizierung der einzelnen Substanzzonen erfolgte gammaspektroskopisch. Pr-143 wurde über die Bestimmung der Halbwertszeit, Y-90-93 über sein charakteristisches chromatographisches Verhalten identifiziert (siehe auch Kapitel 7.1.).

11.2.3. Auswertung mittels Vermessung mit einem DC-Scanner

Die erhaltenen Chromatogramme wurden ebenfalls mit einem DC-Scanner vermessen.

Abb. 29 : Vermessung eines Chromatogramms, 20 Stunden nach Bestrahlungsende, mit einem DC-Scanner



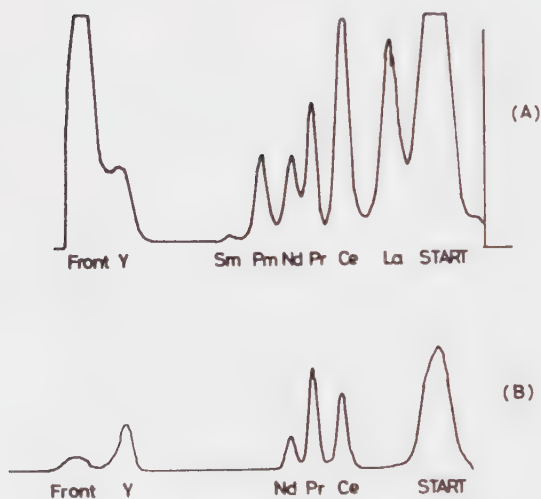
Einstellung:

Empfindlichkeit $5 \cdot 10^6$ counts

Vorschub 3000 mm/h

Dämpfung 0,1 s

Abb. 30: Vermessung desselben Chromatogramms 48 Stunden nach Bestrahlungsende (A) und 12 Tage nach Bestrahlungsende (B)



Einstellung:

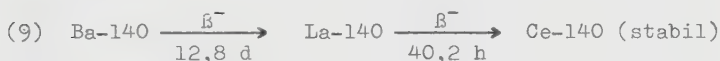
Empfindlichkeit $2 \cdot 10^6$ counts

Vorschub 3000 mm/h

Dämpfung 0,1 s

Man sieht hier sehr gut, wie der Peak des relativ kurzlebigen La-140 nach 12 Tagen Abklingzeit "verschwunden" ist. Gleiches gilt erwartungsgemäß für Promethium und Samarium, deren hier vermessene Nuclide nur relativ kurze Halbwertzeiten haben ($T_{1/2} \text{ Pm-149} = 53,1 \text{ h}$; $T_{1/2} \text{ Pm-151} = 28 \text{ h}$; $T_{1/2} \text{ Sm-153} = 47 \text{ h}$).

Nun wird aber La-140 als Tochterprodukt des Isotops Ba-140, welches relativ langlebig ist, laufend nachgebildet (Gleichung 9)



Dies sieht man sehr schön, wenn man nach einiger Zeit, in der das La-140 in der Lanthanzone längst abgeklungen ist (hier 32 Tage), abermals 5 µl der Probelösung neu chromatographiert. Hierbei wird das inzwischen vom Ba-140 nachgebildete La-140 neuabgetrennt und kann dann wieder sehr gut mit dem Scanner vermessen werden.

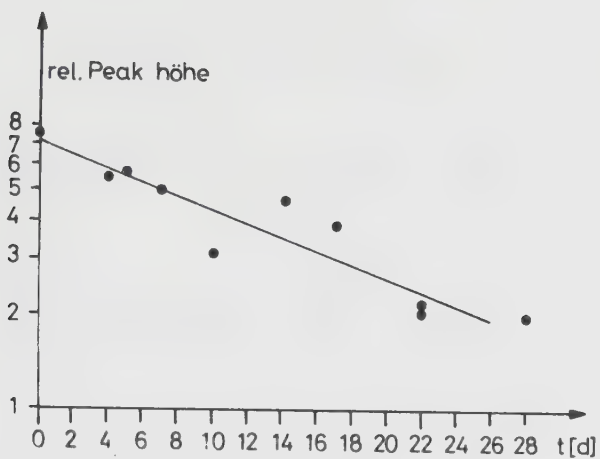
Dies zeigt Abbildung 31.

Abb. 31: Chromatographische Trennung der Seltenen
Erden als Spaltprodukte nach 32 Tagen Abkling-
zeit, Neubildung von La-140 über Ba-140



Da Pr-143 keine Gammaquanten emittiert, konnte dieses Isotop nicht gammaspektrometrisch identifiziert werden. Dies geschah deshalb über die Bestimmung der Halbwertszeit aus der β -Strahlung. Dazu wurde eine entwickelte DC-Platte in regelmäßigen Abständen mit dem Scanner vermessen und die Peakhöhe des Pr-Signals gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 32). Hieraus ergibt sich eine Halbwertszeit für das vermessene Isotop von 14,1 Tagen ($T_{1/2 \text{ Lit}} (\text{Pr-143}) = 13,57 \text{ d}$).

Abb. 32: Bestimmung der Halbwertszeit des Isotops Pr-143



11.2.4. Gammaspektroskopische Auswertung

Zur gammaspektroskopischen Auswertung werden die Substanzzonen der S.E. mit "Neatan"-Lösung fixiert, mit einem Skalpell ausgeschnitten und vermessen.

Zuvor wurden jedoch 10 μ l der Probelösung ohne weitere Abtrennung direkt vermessen (Abstand Probe - Detektor 20 cm).

Wegen der außerordentlich hohen Aktivität der Probe konnten nur die am intensivsten strahlenden Nuclide nachgewiesen werden.

In Tabelle 14 sind diese Nuclide und ihre intensivsten Gammalinien aufgezeigt.

Tabelle 14: Spaltprodukte, die ohne chemische Auftrennung gammaspektroskopisch nachgewiesen werden können

Nuclid	- Linie
Tc - 99	141,5 KeV
Te - 132	228,7 KeV
J - 131	364,6 KeV, 739 KeV
J - 132	773 KeV
Ru - 103	496,6 KeV
Ba - 140	537,4 KeV
Nb - 97	658 KeV
Zr - Nb - 97	743 KeV
Sr - 91	750 KeV
Zr - 95	757 KeV
La - 140	329 KeV, 487 KeV, 1595 KeV
Ce - 141	146 KeV
Ce - 143	294 KeV

Von den S.E. können also lediglich die Isotope La-140 und Ce-141, 143 γ -spektroskopisch ohne Vorabtrennung bestimmt werden.

Nach der chromatographischen Abtrennung jedoch konnten Isotope der Elemente Lanthan bis Europium eindeutig identifiziert und vermessen werden.

Die Ergebnisse der γ -spektrometrischen Vermessung der einzelnen Substanzzonen werden im folgenden beschrieben.

Als Maß für die Abtrennung anderer Spaltprodukte von den S.E. wird der Dekontaminationsfaktor G_1 , der hier definiert ist als

$$G_1 = \frac{\sum_i A_{si}}{\sum_k A_{ok}} \quad (9)$$

eingeführt.

Hierbei bedeutet A_s die Zählraten aller noch in den Substanzzonen der S.E. vorkommenden Aktivitäten i , die nicht den einzelnen S.E. selbst zuzuordnen sind und A_o die Gesamtaktivität aller meßbaren Nuclide k (außer den entsprechenden S.E. selbst) [Tabelle 15].

Tabelle 15: Dekontaminationsfaktoren G_1 für die eindimensionale Trennung der Seltenen Erden von anderen Spaltprodukten

SE-Zone	Fremdaktivität [ipm]	G_1	$G_{1 \text{ rel.}}$ [%]
La	301	0,008	0,8%
Ce	91	0,002	0,2%
Nd	37	0,0008	0,08%
Pm	390	0,009	0,9%
Eu	460	0,01	1 %

Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf eine gemessene Gesamtaktivität von 44 576 ipm.

Die gemessenen Fremdaktivitäten waren Linien der Isotope:

Ru - 103	497 KeV
Tc - 99	141 KeV
Zr - Nb - 97	658 KeV
Zr - 95	757 KeV

Diese stören jedoch in keinem Fall die Bestimmung der S.E. Die Auswertung und Bestimmung der einzelnen Isotope der S.E. erfolgte über die in Tabelle 16 angegebenen γ -Linien.

Tabelle 16: Hauptpeaks der gammaspektroskopischen Auswertung der Substanzzonen der Seltenen Erden

Nuclid	Linie		Zählrate [ipm]	Untergrund [ipm]	s
La - 140	487	KeV	618	18	2,6
Ce - 141	146	KeV	1 949	119	33
Ce - 143	294	KeV	1 080	30	12
Nd - 147 ⁺	91,2	KeV	17 077	696	80
Pm - 151 ⁺	168,3	KeV	2 340	23	7
Pm - 153 ⁺	286	KeV	2 438	9	2
Sm - 153 ⁺	104	KeV	3 027	17	1,6
Eu - 156 ⁺⁺	90	KeV	598	234	24

s = Standardabweichung des Untergrundes (N = 8 Werte)

+ Abstand Probe - Detektor: Kontakt

++ Meßzeit 600 s

Am Startfleck konnten quantitativ die Nuclide

Te - 132	229 KeV
Ba - 140	306 KeV
Sr - 91	555 KeV

die Jodisotope J-130, 131, 132, 133
und 20% der Tc-99 Menge wiedergefunden werden.

Mit der Front liefen:

Tc - 99 (80%)	140 KeV
Ru - 103	497 KeV
Mo - 99	182 KeV
J - 130 -131	

und ebenfalls nicht gespaltenes Uran.

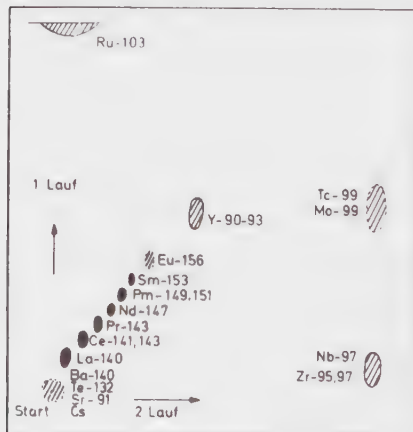
Daß Jod und Technetium sowohl am Startfleck, als auch an der Front nachzuweisen sind, beruht wahrscheinlich auf unterschiedlichen Wertigkeitsstufen dieser Elemente. Es ist möglich, mit der hier beschriebenen DC-Methode in weniger als einer Stunde 99 - 99,9% aller Fremdaktivitäten abzutrennen. Damit können auch schwache Aktivitäten störungsfrei gemessen werden, was ohne diese Abtrennung nicht möglich ist.

11.2.5. Zweidimensionale Abtrennung der Seltenen Erden von anderen Spaltprodukten

Durch Anwendung der zweidimensionalen Chromatographie läßt sich eine weitere Verbesserung der Abtrennung der S.E. von den übrigen Spaltprodukten erreichen. Bei der γ -spektroskopischen Vermessung der Substanzzonen der S.E. konnten keine Linien mehr registriert werden, die nicht den einzelnen S.E. selbst zuzuordnen wären.

Durch autoradiographische und γ -spektroskopische Auswertung der Chromatogramme konnte folgende Verteilung der Aktivitäten auf der Platte festgestellt werden (Abb. 33).

Abb. 33: Aktivitätsverteilung auf der DC-Platte nach zweidimensionaler Trennung



Die Laufmittel waren:

1. Lauf: Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure (100:80:4)
2. Lauf: Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:4:2)

Es sei hier darauf hingewiesen, daß auch die Isotope des Cäsiums (Cs-134, 137) quantitativ am Startfleck verbleiben. Dies konnte durch entsprechende Vorversuche mit länger bestrahlten und länger abgeklungenen Kernbrennstoffen nachgewiesen werden (Kapitel 11.1.).

11.2.6. Berechnung des Abbrandes und der entstandenen Mengen an Seltener Erden

Der Abbrand fifa ("fissions per initial fissionable atoms"), der unter den hier beschriebenen experimentellen Bedingungen (Bestrahlungsdauer, Neutronenfluß) erreicht wurde, berechnet sich nach

$$(10) \quad \text{fifa \%} = 100 \cdot (1 - e^{-\sigma_f \cdot \Phi \cdot t})$$

mit

σ_f = Spaltquerschnitt für Uran-235 für thermische Neutronen
($582,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$)

Φ = Neutronenfluß ($7 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

t = Bestrahlungsdauer ($5,45 \cdot 10^5 \text{ s}$)

Hieraus ergibt sich ein Abbrand von 2,2%.

Die Berechnung der Anzahl der Spaltprodukte N_i (Atome) erfolgte nach folgendem Ansatz:

$$(11) \quad \frac{dN_i}{dt} = N_u \cdot \sigma_f \cdot \Phi \cdot \alpha - \lambda_i \cdot N_i - \sigma_a \cdot \Phi \cdot N_i$$

Neben den bereits in Gleichung (10) definierten Größen ist hier:

N_u = die Anzahl der Atome U-235 (hier $2,6 \times 10^{17}$) zu Anfang der Bestrahlung; wegen der relativ kurzen Bestrahlungsdauer und dem damit auch relativ geringen Abbrand wird diese Größe hier näherungsweise konstant gehalten.

λ_1 = die spezifische Zerfallskonstante für das Nuclid (1)

σ_a = der Neutroneneinfangquerschnitt des Nuclids (1)

Der erste Term dieser inhomogenen Differentialgleichung beschreibt die Entstehung des Nuclids bei der Spaltung, der zweite Term den Abbau dieses Nuclids durch radioaktiven Zerfall und der dritte Term den Abbau durch Neutroneneinfang.

Die Lösung dieser Gleichung führt zu dem Ausdruck

$$(12) N_1(t) = \frac{N_u \cdot \sigma_f \cdot \bar{\Phi} \cdot \alpha}{\lambda_1 + \sigma_a \cdot \bar{\Phi}} \cdot (1 - e^{-(\lambda + \sigma_a \cdot \bar{\Phi}) \cdot t})$$

Die Tatsache, daß die entstehenden Spaltprodukte auch durch Neutroneneinfang abgebaut werden, kann rechnerisch nur für die Isotope Ce-143 und Pm-151 angewendet werden, da nur für diese Isotope die Neutroneneinfangquerschnitte σ_a bekannt sind.

Jedoch haben in dem vorliegenden Fall selbst relativ hohe Einfangquerschnitte keinen großen Einfluß auf das Ergebnis. Dies zeigt folgender Fall:

Der Neutroneneinfangquerschnitt für Pm-151 wird in der Literatur mit $\sigma_a < 700 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ angegeben. Setzt man diesen maximalen Wert $\sigma_a = 700 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ jedoch in Gleichung (12) ein und berechnet den Gehalt einmal mit (N_{Pm}^+) und einmal ohne Berücksichtigung dieses Terms (N_{Pm}) , so erhält man die Ergebnisse:

$$N_{\text{Pm}}^+ = 6,639 \cdot 10^{12}; N_{\text{Pm}} = 6,596 \cdot 10^{12}$$

und analog für Ce-143 mit $\sigma_a = 6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$:

$$N_{\text{Ce}}^+ = 1,030 \cdot 10^{14}$$

$$N_{\text{Ce}}^+ = 1,030 \cdot 10^{14}$$

Bei allen weiteren Berechnungen wird deshalb der letzte Term der Gleichung (10) nicht berücksichtigt.

Das heißt, die Lösung des nun gültigen Ansatzes

$$(12) \quad \frac{dN_1}{dt} = N_u \cdot \sigma_f \cdot \Phi \cdot \alpha - \lambda_1 \cdot N_1$$

lautet

$$(13) \quad N_1 = \frac{N_u \cdot \sigma_f \cdot \Phi \cdot \alpha}{\lambda_1} \cdot (1 - e^{-\lambda_1 \cdot t})$$

Die einzelnen Parameter für die berechneten Isotope sind:

$$\text{Ce-143} : \alpha = 0,0595$$

$$\lambda_{\text{Ce}} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Nd-147} : \alpha = 0,0213$$

$$\lambda_{\text{Nd}} = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Pm-151} : \alpha = 0,00431$$

$$\lambda_{\text{Pm}} = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Sm-153} : \alpha = 0,00164$$

$$\lambda_{\text{Sm}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Eu-156} : \alpha = 0,000133$$

$$\lambda_{\text{Eu}} = 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

Die demnach entstandenen bzw. gemessenen Mengen der Nuclide der S.E. [M gem.] sind in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17: Gammaspektroskopische gemessene Mengen der bei der Spaltung von U-235 entstandenen Nuclide der Seltenen Erden

Nuclid	M gem. [g]
Ce - 143	$8,1 \cdot 10^{-11}$
Nd - 147	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Pm - 151	$5,2 \cdot 10^{-12}$
Sm - 153	$3,7 \cdot 10^{-12}$
Eu - 156	$8,3 \cdot 10^{-13}$

M gem. ist auf die Meßzeit 20 Stunden nach Bestrahlungs-
ende berechnet.

Als Nachweisgrenzen für diese Isotope wird die dreifache Standardabweichung des Compton-Untergrundes (Tab. 15) angenommen (Tab. 18).

Tabelle 18: Nachweisgrenzen der bei der Spaltung von
U-235 entstandenen Isotope der Seltenen
Erden

Isotop	Nachweisgrenze [g]
Ce - 143	$2,7 \cdot 10^{-12}$
Nd - 147	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Pm - 151	$2,0 \cdot 10^{-14}$
Sm - 153	$5,5 \cdot 10^{-15}$
Eu - 156	$1,0 \cdot 10^{-13}$

Das Meßverfahren, für das diese Nachweisgrenzen gelten,
ist:

60 s Meßzeit (600 s für Eu-156), 20 cm Abstand Probe -
Detektor für Ce-143, Direktkontakt für Nd-147, Pm-151,
Sm-153 und Eu-156.

Diese Meßbedingungen waren wegen der sehr hohen Aktivität
der Probe ohne die vorherige Abtrennung der S.E. nicht
einzuhalten.

12. ZUSAMMENFASSUNG

1.) In schon bekannten Laufmittelsystemen (Paraldehyd/Tetrahydrofuran (THF)/Salpetersäure (HNO_3)); Diiso-propylether/THF/ HNO_3 , Diethylether/THF/ HNO_3 wird der Einfluß des Salpetersäuregehaltes auf die Trennung und R_f -Werte der Seltenen Erden (S.E.) untersucht. Hierbei stellt sich heraus, daß ein steigender Salpetersäuregehalt eine Verringerung der R_f -Werte der S.E. bewirkt. Durch Variation des Salpetersäuregehaltes lassen sich die Elemente La - Er gut dünnschichtchromatographisch voneinander trennen.

2.) Zur Trennung aller S.E. auf kurzer Laufstrecke wird ein neues Laufmittelsystem [Diethylether/Bis-(2-ethylhexyl)phosphat (HDEHP)/Salpetersäure] entwickelt.

3.) Der Einfluß des HDEHP- und Salpetersäuregehaltes auf Trennung und R_f -Wert der S.E. wird untersucht. Durch Variation dieser Komponenten läßt sich die Trennung der leichteren bzw. schwereren S.E. beeinflussen, d.h., es lassen sich die leichten (La - Tb) oder schweren (Tb - Lu) Elemente mit großen R_f -Wertunterschieden trennen.

- 4.) Der Einfluß der äußeren Bedingungen a) relative Luftfeuchte, b) Wassergehalt im Laufmittel, c) Temperatur und d) Kammersättigung wird systematisch untersucht. Besonders die rel. Luftfeuchte hat einen großen Einfluß auf die Trennqualität und die R_f -Werte. Mit steigender Luftfeuchte nehmen die R_f -Werte ab.
- 5.) Es werden zwei Methoden zur Trennung aller S.E. in einem Lauf beschrieben. Im ersten Fall können alle Elemente unter genauer Einhaltung der äußeren Bedingungen in einem Laufmittel getrennt werden. Im zweiten Fall werden alle S.E. dadurch getrennt, daß während des Laufes in Diethylether/HDEHP/Salpetersäure eine bestimmte Menge THF zum Laufmittel hinzugegeben wird. Hierdurch werden während der restlichen Laufstrecke auch die leichten S.E. gut getrennt.
- 6.) Ein qualitativer Vorschlag zum Transportmechanismus wird diskutiert. Es wird ein Verteilungsmechanismus vorgeschlagen.
- 7.) Ein Verfahren zur zweidimensionalen Trennung aller S.E. wird beschrieben. Alle S.E. können getrennt werden, indem zunächst im Laufmittel Di-iso-propylether/THF/Salpetersäure und danach in Diethylether/HDEHP/Salpetersäure chromatographiert wird.

- 8.) In Laufmittelsystemen der Zusammensetzung Di-isopropylether/THF/Salpetersäure wird Yttrium mit der Dysprosiumzone, im Laufmittel Diethylether/HDEHP/Salpetersäure hingegen mit der Holmiumzone transportiert. Dadurch läßt sich ebenfalls das Element Yttrium mittels der zweidimensionalen Chromatographie von allen S.E. abtrennen.
- 9.) Die eindimensionale Trennung der Elemente La - Gd in großen Konzentrationsunterschieden wird untersucht. Benachbarte Elemente können bis zu einem Konzentrationsunterschied von 2 000:1 (La : Ce) getrennt werden.
- 10.) Eine weitere Verbesserung bei der Trennung der S.E. in großen Konzentrationsunterschieden bringt die Anwendung der zweidimensionalen Chromatographie. Hier können alle S.E. von einer Matrix bis zu einem Verhältnis von 8 000:1 getrennt werden.
- 11.) Durch Einsatz von Tracern wird gezeigt, daß sich benachbarte S.E. auch in extremen Konzentrationsunterschieden trennen lassen. Es werden Neodym und Promethium im Verhältnis 10^9 :1 getrennt.

12.) Das chromatographische Verhalten der Elemente

Uran und Thorium wird untersucht. Mit steigendem Salpetersäuregehalt laufen diese Elemente mit höherem R_f -Wert. Uran und Thorium werden voneinander und von den S.E. getrennt.

13.) 10 mg Uran werden von 0,1 μg der S.E. abgetrennt.

Dabei können auch die S.E. selbst untereinander getrennt werden. Thorium läßt sich bis zu einer Menge von 1 mg gut abtrennen. Dies entspricht einem Verhältnis von U:SE $10^5:1$ bzw. Th:SE $10^4:1$.

14.) Durch Einsatz von Tracern wird gezeigt, daß sich

Uran bis zu einem Verhältnis von $10^9:1$ abtrennen läßt. Hierbei wird deutlich, daß sich S.E. untereinander auch in Submikromengen trennen lassen.

15.) Die DC-Trennung von S.E. in Gesteinen mit diesen als

Hauptbestandteil wird beschrieben. Die einzelnen Elemente werden eindeutig durch dotierte Zugabe von Reinelementen identifiziert.

16.) Ebenso werden die S.E. in voranalysierten technischen

Produkten getrennt und identifiziert. Dabei konnten mehr Elemente eindeutig identifiziert werden als in den Analysen angegeben sind.

- 17.) In reinen Oxiden der S.E. lassen sich Verunreinigungen benachbarter Elemente feststellen.
- 18.) In reinsten S.E.-Verbindungen lassen sich umgekehrt Verunreinigungen durch dotierte Zugabe von Reinelementen ausschließen.
- 19.) Spuren der S.E. in Gesteinen werden durch Fällung mit Thoriumoxalat angereichert und anschließend dünnenschichtchromatographisch getrennt und identifiziert. Thorium selbst läuft bei der Trennung mit der Front und wird gleichzeitig abgetrennt.
- 20.) Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Elemente der S.E. nach ihrer DC-Trennung wird beschrieben. Nach dem Lösen der S.E. vom Sorbens werden diese photometrisch bestimmt. Die Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente liegen bei $0,15 \mu\text{g SE}^{3+}/\text{ml}$, die relativen Standardabweichungen bei 0,6 - 3%.
- 21.) Mit diesem Verfahren werden Spuren der S.E. in Gestein quantitativ bestimmt. Dazu werden diese wieder mit Thoriumoxalat gefällt, das Thorium als Jodat abgetrennt und die einzelnen Elemente der S.E. nach ihrer DC-Trennung photometrisch bestimmt.

- 22.) Um die einzelnen Elemente auch in Submikromengen bestimmen zu können, werden zunächst grundlegende Untersuchungen durchgeführt, die Neutronenaktivierungsanalyse mit der Dünnschichtchromatographie zu verbinden.
- 23.) Die S.E. werden auf Quarzblöckchen aufgebracht und aktiviert. Hierdurch wird ein problemloser Umgang mit den oft hochaktiven Substanzen erreicht.
- 25.) Nach der Chromatographie von Tracern zusammen mit inaktiven Trägern können durch Fixieren der DC-Platte mit Kunststofflösung und dem Ablösen der Substanzzonen die Tracer quantitativ wiedergefunden werden. Die Bestimmung erfolgt durch Vermessen der abgelösten Substanzzonen in einem Szintillationszähler.
- 26.) Der Dekontaminationsfaktor bei der Trennung der S.E. untereinander wird mit Tracern bestimmt. Dieser ist, auch für benachbarte Elemente $8 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-5}$.
- 27.) Durch Aktivierung von Indikatorelementen (Eu, Yb) in einer Matrix mit hohem Neutroneneinfangquerschnitt (8,8 mg Dysprosium) wird gezeigt, daß bei der Aktivierung der S.E. auf einer Quarzfritte keine Neutronenselbstabsorptionseffekte auftreten. Die Quarzfritte übernimmt die Rolle eines "Verdünnungsmittels".

28.) Es wird eine neue Methode beschrieben, Spuren der S.E. mittels Neutronenaktivierung in einem Gestein quantitativ zu bestimmen. Dabei werden diese mit Thorium als Spurenfänger angereichert, das Thorium dünn-schicht-chromatographisch abgetrennt und die S.E. mit dem Sorbens aktiviert. Die Bestimmung der einzelnen Elemente erfolgt hinterher nach der Auftrennung der aktiven S.E. durch Vergleich ihrer Aktivitäten mit denen von Standards. Bei der Abtrennung des Thoriums wird dieses mit der Front transportiert, die S.E. verbleiben jedoch am Startfleck.

29.) Die S.E. können in kurzer Zeit ohne Zuhilfenahme der Gammaspektroskopie bestimmt werden, was bisher ohne Vortrennung nicht möglich war.

30.) Beim Vergleich der hier bestimmten Gehalte mit Referenzwerten wurde eine gute Uebereinstimmung festgestellt.

31.) Die Trennung Uran:S.E. in extremen Konzentrations-verhältnissen, die vorher mit Modellösungen durchgeführt worden war, wird auf die Abtrennung von S.E. als Spaltprodukte in bestrahlten Kernbrennstoffen übertragen.

32.) Zunächst werden qualitative Voruntersuchungen mit lange bestrahltem und lange abgeklungenem Kernbrennstoff ("coated particles") durchgeführt.

33.) Neben den Nucliden Ce-144 und Pr-144 werden gamma-spektroskopisch und mittels Autoradiographie Pm-147, Eu-154, 155 und Y-91 gemessen, was ohne vorherige Abtrennung und Anreicherung nicht möglich ist.

34.) Wegen des geringen Zeitbedarfs dieser Methode kann ebenfalls das Nuclidpaar Ce-144, Pr-144 getrennt werden.

35.) In frischen, hochaktiven "coated particles" können mittels eindimensionaler Chromatographie 99 - 99,9% aller übrigen Spaltprodukte, die teilweise mit der Front (Zr, Mo) laufen oder am Startfleck verbleiben (Te, Sr, Ba, Cs), von den S.E. abgetrennt werden.

36.) Gammaspektroskopisch können ohne diese Vortrennung nur die Nuclide La-140 und Ce-141, 143 der S.E. gemessen werden. Erst nach der Abtrennung lassen sich auch die restlichen S.E. bestimmen. (Pr-143, Nd-147, Pm-149, 151, Sm-153, Eu-156, Y-90-93).

37.) Pr-143 wird über seine Halbwertszeit, durch Vermessen des Chromatogramms mit einem DC-Scanner und Yttrium durch sein charakteristisches chromatographisches Verhalten identifiziert.

38.) Durch Berechnung des Abbrandes und der Ausbeuten der einzelnen S.E. als Spaltprodukte wird die Nachweisgrenze der Isotope Ce-143, Nd-147, Pm-151, Sm-153 und Eu-156 in diesem Verfahren bestimmt.

39.) Die Abtrennung der S.E. von anderen Spaltprodukten und die Bestimmung dieser Nuclide dauert bei der eindimensionalen Chromatographie <1 Stunde, bei der zweidimensionalen Chromatographie ca. 90 Minuten, bei der bisher üblichen Trennung mittels Ionenaustausch 70 bis 100 Stunden.

14. ANHANG

Tabelle: A₁

R_f-Werte der Seltenen Erden im Laufmittelsystem
Paraldehyd/THF/Salpetersäure (100:60:2-10) in Ab-
hängigkeit vom Säuregehalt

Element	2	4	6	8	10	ml HNO ₃
La	0,50	0,33	0,32	0,30	0,27	
Ce	0,55	0,47	0,44	0,42	0,41	
Pr	x	0,54	0,53	0,49	0,48	
Nd	x	0,59	0,59	0,55	0,55	
Sm	x	0,72	0,70	0,64	0,62	
Eu	x	0,78	0,75	0,72	0,68	
Gd	x	x	0,79	0,73	0,70	
Tb	x	x	0,85	0,78	0,76	
Dy	x	x	x	0,81	0,79	
Ho	x	x	x	0,82	0,80	
Er - Lu	x	x	x	0,87	0,85	

x = Transport mit der Front

Tabelle: A₂

R_f-Werte der Seltenen Erden im Laufmittelsystem Diethylether/THF/Salpetersäure (100:25:2-10) in Abhängigkeit vom Säuregehalt

Element	2	4	6	8	10	ml HNO ₃
La	0,08	0,05	0,03	0,03	0,02	
Ce	0,16	0,10	0,07	0,05	0,04	
Pr	0,26	0,16	0,14	0,12	0,11	
Nd	0,39	0,21	0,17	0,15	0,14	
Sm	0,66	0,43	0,36	0,35	0,32	
Eu	0,74	0,52	0,46	0,44	0,42	
Gd	0,79	0,56	0,50	0,48	0,46	
Tb	0,88	0,66	0,60	0,57	0,55	
Dy	0,94	0,71	0,66	0,61	0,59	
Ho	0,98	0,76	0,71	0,66	0,64	
Er						
Tm						
Yb	1,0	0,81	0,75	0,68	0,67	
Lu						

Tabelle: A₂

R_F-Werte der Seltenen Erden im Laufmittelsystem Di-isopropylether/THF/Salpetersäure (100:80:2-10) in Abhängigkeit vom Säuregehalt

Element	2	4	6	8	10	ml HNO ₃
La	0,37	0,25	0,19	0,16	0,14	
Ce	0,48	0,36	0,28	0,24	0,23	
Cr	0,54	0,43	0,36	0,31	0,30	
Nd	0,60	0,50	0,41	0,37	0,37	
Sm	x	0,67	0,56	0,51	0,49	
Eu	x	0,75	0,62	0,57	0,54	
Gd	x	0,80	0,66	0,62	0,57	
Tb	x	x	0,80	0,72	0,68	
Dy	x	x	0,86	0,77	0,74	
Ho	x	x	0,90	0,82	0,80	
Er - Lu	x	x	0,94	0,87	0,85	

x = Transport mit der Front

Tabelle A₄

R_f-Werte der Seltenen Erden im Laufmittelsystem Diethyldether/HDEHP/Salpetersäure (100:1-3,5:3,5) in Abhängigkeit vom HDEHP-Gehalt

Element	1	1.5	2	2.5	3	3.5	ml HDEHP
La	0.02	0.02	0.03	0.04	0.05	0.07	
Ce	0.03	0.04	0.07	0.09	0.12	0.14	
Pr	0.04	0.07	0.11	0.14	0.19	0.24	
Nd	0.05	0.11	0.16	0.22	0.27	0.32	
Sm	0.10	0.23	0.34	0.43	0.50	0.55	
Eu	0.14	0.27	0.41	0.51	0.58	0.63	
Gd	0.16	0.30	0.46	0.56	0.64	0.70	
Tb	0.23	0.46	0.62	0.72	0.78	x	
Dy	0.30	0.54	0.73	0.81	x	x	
Ho	0.37	0.63	0.81	x	x	x	
Er	0.46	0.72	0.90	x	x	x	
Tm	0.55	0.83	x	x	x	x	
Yb	0.64	x	x	x	x	x	
Lu	0.69	x	x	x	x	x	

x = Transport mit der Front

Tabelle: A₅

R_f-Werte der Seltenen Erden im Laufmittelsystem Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:1:0.5-4) in Abhängigkeit vom Säuregehalt

Element	0.5	1.0	1.5	2	2.5	3	3.5	4	ml HNO ₃
La	0.28	0.12	0.03	0.02	0.01	0.01	0.08	0.01	
Ce	x	0.28	0.11	0.05	0.03	0.03	0.02	0.01	
Pr	x	0.41	0.17	0.08	0.04	0.03	0.02	0.01	
Nd	x	0.50	0.25	0.12	0.07	0.03	0.02	0.01	
Sm	x	x	0.48	0.27	0.15	0.10	0.06	0.04	
Eu	x	x	0.56	0.34	0.19	0.15	0.08	0.04	
Gd	x	x	0.64	0.40	0.23	0.15	0.08	0.04	
Tb	x	x	x	0.55	0.33	0.23	0.14	0.08	
Dy	x	x	x	0.64	0.41	0.30	0.19	0.11	
Ho	x	x	x	0.73	0.50	0.37	0.25	0.14	
Er	x	x	x	x	0.59	0.46	0.32	0.19	
Tm	x	x	x	x	0.68	0.55	0.40	0.27	
Yb	x	x	x	x	0.77	0.64	0.50	0.33	
Lu	x	x	x	x	0.82	0.69	0.55	0.37	

x = Transport mit der Front

Tabelle: A₆

R_f-Werte der Seltenen Erden im Laufmittelsystem Diethylether/HDEHP/Salpetersäure (100:2:3,5) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte

Element	95%	54%	63%	76%	90%	rel. Luft- feuchte
La	0,15	0,04	0,04	x	x	
Ce	0,21	0,12	0,06	x	x	
Pr	0,30	0,20	0,08	x	x	
Nd	0,39	0,26	0,11	0,08	0,05	
Sm	0,66	0,39	0,19	0,13	0,07	
Eu	0,74	0,46	0,23	0,16	0,09	
Gd	0,79	0,50	0,25	0,16	0,09	
Tb	0,90	0,60	0,32	0,22	0,12	
Dy	xx	0,66	0,38	0,26	0,14	
Ho	xx	0,72	0,42	0,29	0,16	
Er	xx	0,76	0,48	0,32	0,18	
Tm	xx	0,80	0,55	0,36	0,20	
Yb	xx	0,88	0,65	0,43	0,23	

x = kein Transport

xx = Transport mit der Front

Tabelle: A₇

Messwerte der Zählraten von Indikatorelementen in und außerhalb einer Dysprosium-Matrix

Eu (121,79 KeV)

in Matrix	4228	$\bar{x} = 3821$
	3113	$s = 461,8$
	4202	
	3917	
	3643	

ohne Matrix-	3509	$\bar{x} = 3814$
einfluß	3576	$s = 459,7$
	4490	
	3409	
	4086	

Yb (395,99 KeV)

in Matrix	1678	$\bar{x} = 1746$
	1683	$s = 88,7$
	1848	
	1785	
	1698	

ohne Matrix-	1523	$\bar{x} = 1638$
einfluß	1647	$s = 98,8$
	1675	
	1777, 1567	

Tabelle: A₈

Messwerte zur Quantität der dünn-schichtchromatographischen
Abtrennung von 3 mg Thorium

Messwerte Standard (10^{-9} g Th⁴⁺):

Zählraten (311 KeV-Linie des Pa-233)

2195		
2220		
2101		
2147	$\bar{x} = 2179$	
2223	$s = 54,7$	$S_{\text{rel.}} = 2,5\%$

Messwerte Startfleck nach Abtrennung von 3 mg Thorium

Zählraten (311 KeV-Linie des Pa-233)

5960		
5360		
5880		
6950	$\bar{x} = 6192$	
6810	$s = 670.8$	$S_{\text{rel.}} = 10.8\%$

14. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Dr. Eisenbeiss, Firma Merck, Pers. Mitteilung,
Chromat. Tagung Baden-Baden, Sept. 1978
- 2) J.S. Fritz, M.J. Richard, W.J. Lane; Anal. Chem., 30,
1776 (1958)
- 3) S.B. Savin, Talanta 8, 673 (1961)
- 4) R.W. Rinehart; Anal. Chem., 26, 1820 (1954)
- 5) R.G. Charles, A. Perotto; Anal. Chim. Acta, 30, 131 (1964)
- 6) K. Jung, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1977
- 7) E. Hohmann, M. Rafizadeh, H. Specker, Fresenius Z.
Anal. Chem., 286, 50 (1977)
- 8) H. Hartkamp, Dissertation Münster 1956
- 9) H. Holzapfel, Le Viet Lan, G. Werner; J. Chromatography
24, 153 (1966)
- 10) J. Korkisch, "Modern Methods for the Separation of Rare
Metal Ions", 1969, 1. Auflg.
- 11) E. Cerrai, C. Testa; J. Chromatography 8, 232 (1962)
- 12) R.J. Velten, A.S. Goldin; Anal. Chem., 33, 128 (1961)
- 13) A.S. Goldin, R.J. Velten; Anal. Chem., 33, 149 (1961)
- 14) E. Hesford, E.E. Jackson, H.A.C. McKay; J. inorg. Nucl.
Chem., 9, 279 (1959)
- 15) B. Weaver, F.A. Kappelmann, A.C. Topp; J. Am. Chem. Soc.,
75, 3943 (1953)
- 16) J. Bosholm, H. Grosse-Ruyken; J. prakt. Chem., 26, 83
(1964)

- 17) E. Stahl, Fresenius Z. Anal. Chem., 234, 1 (1968)
- 18) M. Lederer; J. Chromatography, 33, 285 (1968)
- 19) F. Geiss; J. Chromatography, 33, 9 (1968)
- 20) F. Geiss, "Die Parameter der Dünnschichtchromatographie", Vieweg-Verlag, Braunschweig 1972
- 21) A.T. Tomisek, P.W. Allan; J. Chromatography, 14, 232 (1964)
- 22) A.T. Tomisek, P.W. Allan; J. Chromatography, 33, 35 (1968)
- 23) E. Stahl, "Dünnschichtchromatographie", 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin 1967
- 24) E. Demole; J. Chromatography, 1, 24 (1958)
- 25) F. Baumgärtner, Kerntechnik, 3, 356 (1961)
- 26) S.J. Purdy, E.V. Truter; Chem. a. Ind. (London) 506 (1962)
- 27) S.J. Purdy, E.V. Truter; Analyst 87, 802 (1962)
- 28) O. Erämettä; Acta Polytechn. Scand. Chem., 37, 1 (1965)
- 29) M. Attrep, P.K. Kuroda; J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 699 (1968)
- 30) C.E. Crouthamel, Applied Gamma-Spektrometry, Pergamon-Press 1960
- 31) H. Grosse-Ruyken, J. Bosholm, G. Reinhart; Isotopenpraxis 1, 124 (1965)
- 32) J.W. Winchester; J. Chromatography, 10, 502 (1963)
- 33) T.B. Pierce, R.F. Flint, Analytica Chim. Acta 31, 595 (1964)

- 34) J.W. Winchester, USAEC Rept. CF-58-12-43 (1958)
- 35) J. Kooi, Jen. Publ. Rept. Nr. 11 (1956)
- 36) V.M. Vdovenko, A.A. Lipovskii, M.G. Kuzina, Z. neorg. Khim., 2, 975 (1957)
- 37) L.L. Burger; J. Chem. Eng. Data 9, 112 (1964)
- 38) H.A.C. McKay, R.J.W. Streeton; J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 879 (1965)
- 39) T.V. Healy, A.W. Gardner; J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 245 (1958)
- 40) V.M. Vdovenko, A.A. Lipovski, M.G. Kuzina; Z. neorg. Khim. 4, 2502 (1959)
- 41) S.I. Sinyakova, N.S. Klassova; Z. neorg. Khim. 4, 2000 (1959)
- 42) Gmelin, Handbuch d. anorg. Chem., Band 39 Al, S 65f
- 43) K. Jung, H. Specker, Fresenius, Z. Anal. Chem., 289, 48 (1978)
- 44) H.G. Herman, M.J. Potts, D.Knake; Contr. Mineral and Petrol., 44, 1 (1974)
- 45) M.M. Tillu, V.T. Athavale, Anal. Chim. Acta, 11, 62 (1954)
- 46) G. Hevesy, H. Levi, Kgl. Danske Videnskab. Selskav., Math.-fys. Medd. 14, Nr. 5 (1936)
- 47) V. Krivan; Angew. Chem., 91, 132 (1979)
- 48) J. Rosenberg, H.B. Wilk; Radiochem. Radioanal. Letters, 6, 45 (1971)

- 49) J.C. Cobb; Anal. Chem., 39, 127 (1967)
- 50) G.E. Gordon, K. Randle, G.G. Goles, J.B. Corliss,
M.M. Beeson, S.S. Oxley; Geochim. Cosmochim. Acta,
32, 369 (1968)
- 51) J. Rosenberg, H.B. Wilk; Radiochem. Radioanal. Letters
6, 45 (1971)
- 52) F.M. Graber, H.R. Lukens, J.K. Mckenzie; J. Radioanal.
Chem. 4, 229 (1970)
- 53) H. Higuchi, K. Tomura, H. Hamaguchi; J. Radioanal.
Chem., 5, 207 (1970)
- 54) E.B. Denechaud, P.A. Helmke, L.A. Haskin; J. Radioanal.
Chem., 6, 97 (1970)
- 55) R. Becker, K. Buchtela, F. Grass, R. Kittl, G. Müller,
Fresenius Z. Anal. Chem., 274, 1 (1975)
- 56) U. Krähenbühl, H.P. Polli, H.R. von Gunien; Helv. Chim.
Act., 55, 697 (1977)
- 57) L.A. Haskin, T.R. Wildeman, M.A. Haskin 1, 337 (1968)
- 58) J.J. McCown, R.P. Larsen; Anal. Chem., 33, 1003 (1961)
- 59) P. Markl, F. Hecht; Monatshefte Chemie 95, 884 (1964)
- 60) L. Wish, S. Fott; J. Chromatography 20, 585 (1965)
- 61) P. Markl, "Extraktion und Extraktionschromatographie
in der anorg. Analytik", Methoden der Analyse i.d. Chemie,
Akad. Verlagsgemeinschaft Frankfurt 1972
- 62) Analytikum, Leipzig 1974, VEB Deutscher Verlag f. Grund-
stoffindustrie

- 63) K. Jung, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., 288,
28 (1977)
- 64) K. Jung, H. Specker, Die Naturwissenschaften, im Druck
- 65) B.S. Bornong, I.L. Moriarty; Anal. Chem., 34, 871 (1962)
- 66) K. Jung, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., im Druck
- 67) K. Jung, M. Oberscheidt, H. Specker, Fresenius Z.
Anal. Chem., 288, 288 (1977)
- 68) W. Schulze, "Neutronenaktivierung als anal. Hilfsmittel",
Die chem. Analyse, Bd. 50, F. Enke Verlag Stuttgart 1962
- 69) J. Turkstra, M.A. van Droegenbroek; J. South African
Chem. Inst. 1975, Vol. 28
- 70) W. Gebauhr, J. Martin; Nucleonik, 4, 9 (1962)
- 71) N.A. Damburg, L.L. Pelekis; Nejtronakt. Anal. Akad.
Nauk. Latv. SSR. Inst. Fiz. Riga 1966, S. 65
- 72) D.F. Peppard, G.W. Mason, J.L. Maier, W.J. Driscoll;
J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 334 (1957)
- 73) G. Duyckaerts, P. Dreze, A. Simon; J. Inorg. Nucl.
Chem., 13, 332 (1960)
- 74) C.F. Baes, H.T. Baker; J. Phys. Chem., 64, 89 (1960)
- 75) G. Duyckaerts, P. Dreze; Bull. Soc. Chim. Belges 11,
306 (1960)
- 76) D. Dryssen, H.D. Liem; Acta chem. Scand., 14, 1100 (1964)
- 77) H. Stoch, T.W. Steele, I. Copelowitz; National Institute
for Metallurgy, Report Nr. 1807, 1976
- 78) K.H. Lieser, "Einführung in die Kernchemie", Verlag
Chemie, Weinheim 1969

- 79) H. Kaiser, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., 149, 46 (1956)
- 80) W. Weuster, Dissertation Bochum 1979/80
- 81) W.J. Ross, J.C. White; Anal. Chem., 31, 1847 (1959)
- 82) D.A. Everest, J. Martin; Analyst 84, 312 (1959)
- 83) H.G. Petrow, C.D. Strelow; Anal. Chem., 39, 265 (1967)
- 84) C.A. Horton, J.C. White; Anal. Chem., 30, 1779 (1958)
- 85) J. Cepalak, V. Machocek; Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 1509 (1958)
- 86) A. Nordström, L.G. Sillen; Svensk. Kem. Tidskr., 60, 227 (1948)
- 87) A. Nordström, L.G. Sillen; Svensk. Kem. Tidskr., 60, 232 (1948)
- 88) L. Imrie; Z. anorg. Chem., 164, 214 (1927)
- 89) L. Imrie; Z. anorg. Chem., 166, 1 (1927)
- 90) D.J. Carswell; J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 384 (1957)
- 91) J.L. Ryan; J. Phys. Chem., 64, 1375 (1960)
- 92) D.J. Carswell, J.J. Lawrance; J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 69 (1959)
- 93) P. Gerontupulos, L. Rigali; Radiochim. Acta, 3, 122 (1964)
- 94) W.J. Krause, Dissertation Karlsruhe 1971
- 95) W. Litzow, Berichte der KFA Jülich, 809 (1971)
- 96) K. Jung, W. Weuster, H. Specker; GIT Fachzeitschrift für das Labor, 23, 366 (1979)
- 97) K. Jung, J. Urlichs, J. Maurer, H. Specker; Z. Anal. Chem., 291, 328 (1978)

LEBENS LAUF

- 1.9.1951 Geboren als Sohn der Eheleute Konrad und Helene Jung, geb. Kress, in Essen
- 1958-1962 Besuch der Volksschule (Gerswida-Schule) in Essen
- 1962-1970 Schüler des Helmholtz-Gymnasium in Essen
- Frühjahr 1970 Abitur
- WS 1970/71 Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
- April 1974 Diplomvorexamen
- Nov. 1976- Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Specker mit dem Titel "Dünnschichtchromatographische Trennung der Seltenen Erden mittels Kombination mehrerer aktiver Lösungsmittel"
- April 1977 Diplomhauptexamen mit anorganischer Chemie als Vertiefungsfach
- ab Juni 1977 Anfertigung der vorliegenden Arbeit

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545 / 8791